

**Synthese und Koordination von
linearen und tripodalen
Polyphosphinliganden für die
Stickstofffixierung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Ludger Söncksen

Kiel, 2013

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuzek
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bensch
Tag der mündlichen Prüfung: 26.04.2013
Zum Druck genehmigt: 14.05.2013
gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit verschiedenen Aspekten der Synthese und Charakterisierung von multidentaten Phosphinliganden und deren Koordination an Molybdänkomplexe für die synthetische Stickstofffixierung. Die Arbeit ist in zwei Teile gegliedert.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Koordination des tetradentaten Phosphinliganden prP_4 an Molybdän(IV)-Oxido-Halogenido-Komplexe beschrieben. Die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\kappa^4\text{-meso-prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl, I, OMe, F}$) werden diskutiert und miteinander verglichen. Insbesondere werden hierbei die Einflüsse der unterschiedlichen axialen Liganden X auf die ^{31}P -NMR-Spektren diskutiert und interpretiert. Des Weiteren werden strukturelle Eigenschaften der Komplexe mit den ^{31}P -NMR-Spektren korreliert.

Der zweite Teil der Arbeit handelt von der Synthese von tripodalen Phosphinliganden mit gemischten Dialkyl- und Diarylphosphin-Donorgruppen und deren Koordination an Molybdän(distickstoff)komplexe. Es konnten gemischte Liganden mit Isobutyl- oder Neopentylgrundgerüst und einer unterschiedlichen Anzahl an Diisopropylphosphin- bzw. Diphenylphosphin-Endgruppen hergestellt werden. Durch die Koordination an die verschiedenen Vorstufen $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) und die anschließende Reduktion mit Natriumamalgam konnten zahlreiche Mono- bzw. Bis(distickstoff)komplexe hergestellt werden. Der Koordinationsmodus auf Mo(0)-Stufe, κ^3 - oder κ^2 -Koordination der Tripodliganden, wird hierbei stark von den jeweiligen Tripodgrundgerüsten und deren unterschiedlicher Flexibilität beeinflusst.

Der sterische und elektronische Einfluss der unterschiedlichen Donorgruppen und Tripodgrundgerüste auf die Koordination und Aktivierung von N_2 in Mo(0)-Komplexen wird diskutiert.

Abstract

This PhD thesis deals with several aspects of the synthesis and characterization of multi-dentate phosphine ligands and their coordination to molybdenum complexes with respect to synthetic nitrogen fixation. The thesis consists of two parts.

In the first part of this thesis the coordination of the tetradentate ligand prP_4 to molybdenum(IV) oxido halogenido complexes is described. The structural and spectroscopic properties of the complexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\kappa^4\text{-meso-prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl, I, OMe, F}$) are discussed and compared to each other. Especially the influences of the different axial ligands X on the ^{31}P NMR spectra are discussed. Moreover the structural properties of the complexes are correlated with the ^{31}P NMR spectra.

In the second part the synthesis of tripodal phosphine ligands with mixed dialkyl/diarylphosphine donor groups and their coordination to molybdenum dinitrogen complexes are described. It was possible to synthesize several ligands based on isobutyl or neopentyl tripod backbones with different numbers of diisopropyl- or diphenylphosphine endgroups. The coordination of the ligands to $[\text{MoX}_3(\text{thf})]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) followed by reduction with sodium amalgam resulted in different mono/bis(dinitrogen) complexes. The coordination mode, κ^3 - oder κ^2 -coordination of the tripod ligand, was highly influenced by the tripod backbone and the respective flexibility.

The steric and electronic influences of the different tripod ligand backbones and end groups on the bonding and activation of N_2 in the $\text{Mo}(0)$ complexes are discussed.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Die Stickstofffixierung	5
2.2. Der Stickstoffkreislauf	6
2.3. Die industrielle Stickstofffixierung	6
2.3.1. Das Haber-Bosch-Verfahren	7
2.4. Stickstofffixierung in der Natur	9
2.4.1. Die Nitrogenase	9
2.5. Die synthetische Stickstofffixierung	13
2.5.1. Aktivierung von Stickstoff an Metallzentren	13
2.5.2. Herstellung von Stickstoffkomplexen	14
2.5.3. Reaktivität von Distickstoffkomplexen	14
2.5.4. Der Schrock-Zyklus	17
2.5.5. Der Chatt-Zyklus	19
2.5.6. Strategien zur Verbesserung des Chatt-Systems	21
Teil I: Komplexe mit dem linearen Tetraphos-Liganden prP_4	25
3. Der prP_4-Ligand	27
3.1. Synthese des prP_4 -Liganden	27
3.2. Mögliche einkernige Komplexe mit dem prP_4 -Liganden	28
3.3. Stickstoffkomplexe mit dem prP_4 -Liganden	29
4. Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe mit dem prP_4-Liganden	31
4.1. Austausch von Isonitrilliganden im Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{CNMe})_4]^+$	31
4.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{OMe}$)	32
4.3. Vergleich der Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{OMe}$)	33

4.4. Zusammenfassung und Diskussion	39
Teil II: Komplexe mit tripodalen Phosphinliganden	41
5. Tripodale Phosphinliganden	43
5.1. Tripodliganden in der Stickstofffixierung	43
5.2. Literaturbekannte Synthesewege für Tripodliganden	44
5.3. Literaturbekannte Komplexverbindungen mit Tripodliganden	47
6. Synthese von Tripodliganden mit Dialkyl-/Diarylphosphin-Donorgruppen	49
6.1. Substitution mit Alkylphosphinen im letzten Reaktionsschritt	49
6.1.1. Synthese und Substitution der Neopentylvorstufe Me-C(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ Cl) (57)	49
6.1.2. Synthese und Substitution der Neopentylvorstufe Me-C(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ OH) (58)	51
6.1.3. Synthese und Substitution der Isobutylvorstufe H-C(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ Cl) (61)	52
6.2. Substitution mit Alkylphosphinen im ersten Reaktionsschritt	54
6.2.1. Synthese von Me-C(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ P ⁱ Pr ₂) (trpd-1)	54
6.2.2. Synthese von H-C(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ P ⁱ Pr ₂) ₂ (trpd-2)	55
6.2.3. Synthese von H-C(CH ₂ P ⁱ Pr ₂) ₃ (trpd-3) und H-C(CH ₂ PPh ₂) ₃ (tdppmm)	56
6.3. Diskussion	57
7. Metallierung von Dialkyl-/Diarylphosphin-Tripodliganden	61
7.1. Eisenkomplexe	61
7.2. Kristallstruktur von [Fe(trpd-1)(NCMe) ₃](BF ₄) ₂	62
7.3. Molybdän(III)-Komplexe	65
7.3.1. Komplexierung mit [MoBr ₃ (thf) ₃]	66
7.3.2. Komplexierung mit [MoCl ₃ (thf) ₃]	67
7.3.3. Komplexierung mit [MoI ₃ (thf) ₃]	69
7.4. ESR-Spektroskopische Untersuchungen an Mo(III)-Tripod-Komplexen . .	71
7.4.1. [MoCl ₃ (trpd-1)]	71
7.4.2. [MoBr ₃ (trpd-1)] und [MoI ₃ (trpd-1)]	73
7.4.3. [MoCl ₃ (thf)(tdppmm)]	74

7.5. ESR-Spektroskopische Untersuchungen an Mo(III)-Komplexen mit Pentaphosphinumgebung	74
7.5.1. $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$	75
7.5.2. $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{trpd}-3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$	75
7.6. Diskussion	77
8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden	81
8.1. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit dmpm	81
8.1.1. Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$	81
8.1.2. Schwingungsspektroskopie	85
8.1.3. NMR-Spektroskopie	85
8.2. Reaktivität von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ mit Säuren	89
8.2.1. Schwingungsspektroskopie	89
8.2.2. NMR-Spektroskopie	90
8.3. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit dppm	92
8.3.1. Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$	94
8.3.2. Schwingungsspektroskopie	97
8.3.3. NMR Spektroskopie	97
8.4. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) mit PMe_2Ph	102
8.4.1. Schwingungsspektroskopie	102
8.4.2. NMR-Spektroskopie	103
8.5. Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-2)]$ mit dppm oder dmpm	106
8.5.1. Schwingungsspektroskopie	106
8.5.2. NMR-Spektroskopie	108
8.6. Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-3)]$ mit dppm oder dmpm	112
8.6.1. Schwingungsspektroskopie	112
8.6.2. NMR-Spektroskopie	113
8.7. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{thf})(\text{tdppmm})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) mit dmpm	116
8.7.1. Schwingungsspektroskopie	116
8.7.2. NMR-Spektroskopie	117
8.8. Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\text{HP}_3\text{Cy})]$ (75) mit dmpm	119
8.8.1. Schwingungsspektroskopie	119
8.9. Diskussion	120
8.9.1. Schwingungsspektren der Stickstoffkomplexe	122
9. Zusammenfassung und Ausblick	127

10. Synthesen	131
10.1. Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien	131
10.2. Allgemeine Synthesen	131
10.2.1. Synthese von $[\text{Na}]^+[(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]^-$ (NaBArF)	132
10.2.2. Synthese von $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+[(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]^-$ (HBArF)	133
10.2.3. Synthese von $\text{HP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$	134
10.2.4. Synthese von HP^iPr_2	135
10.2.5. Synthese von $\text{HPCy}_2\text{-BH}_3$	135
10.3. Liganden mit Neopentylgrundgerüst	136
10.3.1. Synthese von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (57)	136
10.3.2. Versuch der Substitution an $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (57)	137
10.3.3. Synthese von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OMs})$ (60)	138
10.3.4. Versuch der Substitution an $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OMs})$ (60)	138
10.3.5. Synthese von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)$ (65)	139
10.3.6. Synthese von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)$ (66)	140
10.3.7. Synthese von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)$ (trpd-1)	141
10.4. Liganden mit Isobutylgrundgerüst	142
10.4.1. Synthese von $\text{NO}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$	142
10.4.2. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (62)	143
10.4.3. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (61)	143
10.4.4. Substitution an $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (61)	144
10.4.5. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (67)	145
10.4.6. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)_2$ (68)	146
10.4.7. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ (trpd-2)	147
10.4.8. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3$ (trpd-3)	147
10.4.9. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (tdppmm)	148
10.5. Komplexsynthesen	149
10.5.1. Koordination von trpd-X (X = 1-3) an $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$	149
10.5.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$	150
10.5.3. Synthese von $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$	150
10.5.4. Koordination von trpd-1 und tdppmm an $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$	151
10.5.5. Koordination von trpd-1 und tdppmm an $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	152
10.5.6. Koordination von trpd-X (X = 1-3)/ tdppmm an $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$	154

10.5.7. Synthese von Mo(III)-Pentaphosphinkomplexen	155
10.6. Reduktion zu Distickstoffkomplexen	156
10.6.1. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (85)	156
10.6.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]^{2+}$ (86)	157
10.6.3. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (90)	157
10.6.4. Synthese von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (89)	158
10.6.5. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-2)(\text{dppm})]$ (91)	159
10.6.6. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-2)(\text{dmpm})]$ (92)	159
10.6.7. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-3)(\text{dppm})]$ (93)	160
10.6.8. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-3)(\text{dmpm})]$ (92)	161
10.6.9. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-tdppmm})(\text{dmpm})]$ (95)	161
10.6.10. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-HP}_3\text{Cy})(\text{dmpm})]$ (96)	162
11. Geräte und Methoden	163
11.1. Spektroskopische Methoden	163
11.1.1. NMR-Spektroskopie	163
11.1.2. ESR-Spektroskopie	163
11.1.3. Schwingungsspektroskopie	163
11.1.4. Elementaranalysen	164
11.1.5. Massenspektrometrie	164
Literaturverzeichnis	165
A. Verwendete Abkürzungen	173
B. Kristallographischer Anhang	175
B.1. $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$	175
B.2. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$	191
B.3. $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$	199
C. Danksagung	209
D. Publikationen	211
E. Konferenzbeiträge	213
F. Eidesstattliche Erklärung	215

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Distickstoff ist ein äußerst stabiles Molekül, welches notorisch unreaktiv ist.^[1,2] Es ist mit 78 Vol-% der Hauptbestandteil der Luft. Gleichzeitig sind stickstoffhaltige Moleküle in Form von Aminosäuren und Nucleobasen essentiell für alle Lebewesen.

In einem globalen Kreislaufsystem stehen alle stickstoffhaltigen Moleküle und Organismen miteinander in Verbindung. Der weitaus größte Anteil in diesem Stickstoffkreislauf ist mit über 99 % der Distickstoff in der Atmosphäre.^[1] Aufgrund der Stabilität des N_2 -Moleküls ist es für die meisten Lebewesen nicht möglich die biologisch wichtigen stickstoffhaltigen Moleküle aus dem Luftstickstoff zu generieren. Die Verfügbarkeit von Stickstoff in den Böden ist oft der limitierende Faktor für das Pflanzenwachstum. Daher ist der entscheidende Zwischenschritt in dem Kreislauf die Stickstofffixierung, also die Umwandlung des N_2 -Moleküls in Ammoniak.

Auf natürliche Weise wird das N_2 -Molekül durch spezielle Mikroorganismen umgewandelt. Die Mikroorganismen leben meist in Symbiose mit Pflanzenarten, die in nährstoffarmen Gebieten gedeihen können. Die Mikroorganismen enthalten das Enzym Nitrogenase, welches die Ammoniakbildung katalysiert.^[3] Das aktive Zentrum des Enzyms ist ein in der Natur einmaliges Cluster, der Eisen-Molybdän-Cofaktor. Dieser besteht aus Eisen und Molybdän und wird durch Schwefel und Kohlenstoff verbrückt.^[4-6] Der genaue mechanistische Ablauf der Reduktion ist noch nicht vollständig aufgeklärt und weiterhin Gegenstand aktueller Forschung.

Seit gut 100 Jahren ist es durch das Haber-Bosch-Verfahren möglich Ammoniak großindustriell zu erzeugen. Durch das Verfahren kann mit einem promotierten Eisenkatalysator Ammoniak aus elementarem Stickstoff und Wasserstoff hergestellt werden. Die industrielle Düngemittelproduktion kann so ebenfalls den Luftstickstoff für Lebewesen verfügbar machen. Zurzeit ergeben sich aus der natürlichen und der industriellen Stickstofffixierung in etwa gleiche Mengen an bioverfügbarem Stickstoff in Form von Ammoniak bzw. Ammoniumionen.^[7]

Die Koordination von Distickstoff an Übergangsmetallionen bewirkt eine Aktivierung des N_2 -Moleküls. Durch eine Reaktion mit Säuren, katalysiert durch die Komplexverbin-

1. Einleitung und Aufgabenstellung

dungen, ist die Ammoniakherstellung aus Distickstoff in Lösung möglich. Im sogenannten Schrock-Zyklus konnte durch die Zugabe von Protonen und Elektronen erstmals die katalytische N_2 -Reduktion in Lösung erreicht werden.^[8] Als homogener Katalysator dient ein end-on koordinierter Mo(III)-Distickstoffkomplex, in welchem das N_2 durch einen speziellen Triamidoaminliganden aktiviert und gleichzeitig sterisch abgeschirmt wird.

Als ein Vorläufer dieses Systems können die Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit Phosphinliganden bezeichnet werden. Durch diese Komplexe mit bidentaten oder Monophosphinliganden konnten Chatt *et al.* erstmals eine stöchiometrische Reduktion von N_2 an einem Metallzentrum durch Zugabe von Säure beobachten.^[9] Die Rückgewinnung des Ausgangskomplexes nach einer elektrochemischen Reduktion ermöglichte eine zyklische Durchführung des Experiments.^[10] Viele verschiedene Zwischenstufen der Reduktion konnten isoliert und charakterisiert werden, wodurch wichtige Einblicke in den Mechanismus der N_2 -Reduktion gewonnen werden konnten.^[2,11,12] Durch das Chatt-System konnte insgesamt jedoch nur eine geringe Ammoniakausbeute erreicht werden. Die chemische Forschung zur Verbesserung von Komplexverbindungen mit Relevanz zum Chatt-System ist deshalb weithin von hohem wissenschaftlichen Interesse.^[13-17]

Zur Erzeugung einer stabileren Ligandenumgebung ist die Koordination von multidentaten Liganden von großem Interesse. Von Römer *et al.* konnten erstmals einkernige Mo(0)- und Wo(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit dem linearen, zyklischen tetradentaten Phosphinliganden prP_4 (1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) hergestellt werden.^[16,17]

Da es sich im klassischen Chatt-System um Bis(distickstoff)komplexe handelt, kommt es durch die konjugierte Base der eingesetzten Säure zu einer Verdrängung eines N_2 -Liganden. Ausgehend von dieser Substitution kann es mit fortschreitendem Durchlauf des Zyklus zu Nebenreaktionen kommen, die eine irreversible Zerstörung des Katalysators bewirken. Um eine Substitution des Liganden in *trans*-Position zu N_2 zu verhindern, ist die Erzeugung eines Komplexes mit Pentaphosphinumgebung erstrebenswert.^[15,18] Zur Verfolgung dieses Konzeptes hat sich die Koordination von tripodalen Phosphinliganden als vielversprechend erwiesen.^[19]

In dieser Arbeit wurden die beschriebenen Konzepte für eine Verbesserung der Komplexe mit Relevanz zum Chatt-System weitergeführt. Die Arbeit ist hierfür in zwei Teile gegliedert:

Teil I

Im ersten Teil wird die Koordination des prP_4 -Liganden an Molybdän(IV)-Oxido-Halogenido-Komplexe beschrieben. In früheren Arbeiten konnten die verschiedenen prP_4 -Komplexe vom Typ $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4)]^+ [20]$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{I}, \text{OMe}, \text{F}$)^[16,21] hergestellt werden. In dieser Arbeit werden die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe diskutiert und miteinander verglichen. Insbesondere werden hierbei die Einflüsse der unterschiedlichen axialen Liganden X auf die ^{31}P -NMR-Spektren diskutiert und interpretiert. Des Weiteren werden strukturelle Eigenschaften der Komplexe mit den ^{31}P -NMR-Spektren korreliert.

Teil II

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Synthese und Koordination von tripodalen Liganden mit Alkylphosphin- und Arylphosphin-Donorgruppen beschrieben. Es konnten Tripodliganden mit einer unterschiedlichen Anzahl an Diisopropylphosphin- oder Diphenylphosphin-Donorgruppen basierend auf Neopentyl- und Isobutyl-Grundgerüsten hergestellt werden. Die Koordination dieser Liganden an verschiedene Metallzentren wurde untersucht und beschrieben. Im besonderen Fokus stand hier die Synthese von Molybdän(dinitrostoff)komplexen.

Der sterische und elektronische Einfluss der unterschiedlichen Donorgruppen und Tripodgrundgerüste auf die Bildung und Aktivierung von Molybdändinitrostoffkomplexen wird diskutiert.

2. Grundlagen

2.1. Die Stickstofffixierung

Das Distickstoffmolekül ist sehr stabil und reaktionsträge. Es gilt deshalb als Inertgas. Die thermodynamische Stabilität der Dreifachbindung spiegelt sich in der hohen Bindungsdissoziationsenergie von 945 kJ/mol wieder.^[1] Molekulares N_2 ist eine sehr schwache Base, die nicht mit Säuren protoniert werden kann.^[22]

Die energieaufwendige Umwandlung des inerten N_2 -Moleküls in bioverfügbare Moleküle, meist Ammoniak, wird Stickstofffixierung genannt und kann auf unterschiedliche Art geschehen. Man differenziert in natürliche, technische und synthetische Stickstofffixierung.

Für die natürliche N_2 -Fixierung ist die Bildung von Ammoniak durch die biotische bzw. biologische Stickstofffixierung in Mikroorganismen von entscheidender Bedeutung. Stickstoff verarbeitende Organismen können frei lebend oder in Symbiose mit Pflanzen vorkommen. Die Stickstofffixierung wird durch das Enzym Nitrogenase katalysiert.^[23] Die abiotische Stickstofffixierung, bei der N_2 durch Blitzschläge oder Verbrennungen mit Sauerstoff zu Stickoxiden umgewandelt wird, spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Unter technischer N_2 -Fixierung versteht man die heterogen katalysierte N_2 -Reduktion nach dem Haber-Bosch-Verfahren. Ammoniak wird hier in großindustriellen Prozessen direkt aus den Elementen hergestellt.^[1] Die Ammoniakherstellung aus Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) findet keine technische Anwendung mehr.

In der synthetischen Stickstofffixierung steht die homogen katalysierte Reduktion von N_2 im Mittelpunkt.^[2,12,24,25] Durch die Herstellung von definierten Komplexverbindungen und die schrittweise Reduktion und Protonierung von koordinierten N_2 -Liganden können wichtige Informationen zu den elementaren Schritten der Stickstofffixierung gewonnen werden. Die Koordinationsverbindungen dienen dabei als molekulare Modelle für das aktive Zentrum der Nitrogenase oder die aktiven Oberflächeneinheiten des Haber-Bosch-Katalysators. Aufgrund der aufwändigen chemischen Synthesen und der geringen Ammoniakausbeute ist es durch die synthetische N_2 -Fixierung jedoch nicht möglich

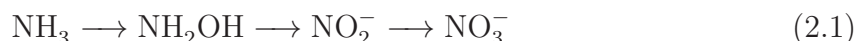
2. Grundlagen

Ammoniak in wirtschaftlich relevanten Mengen herzustellen.

2.2. Der Stickstoffkreislauf

Alle stickstoffhaltigen Moleküle und Organismen können über ein Kreislaufsystem in Verbindung gebracht werden.^[26,27] Der Kreislauf beginnt mit der Stickstofffixierung, der Gewinnung von Ammoniak aus Distickstoff.

Pflanzen nehmen die Nährstoffe am besten in Form von Nitrat aus dem Boden auf, weshalb eine Oxidation von Ammoniak nötig ist. Die biologische Oxidation von Ammoniak, die Nitrifikation, wird hauptsächlich über aerob lebende Bakterien vermittelt. Die Nitrifikation ist in zwei Reaktionsschritte eingeteilt. Zunächst kommt es über die Zwischenstufe des Hydroxylamins zu einer Oxidation zu Nitrit, woraus anschließend Nitrat entsteht (Gleichung (2.1)).^[1]



Menschen und Tiere nehmen die benötigten Nährstoffe über die Nahrung in Form von Proteinen auf. Durch die Zersetzung von Biomasse, der Ammonifikation, entsteht Ammoniak, welcher erneut für Pflanzen und Mikroorganismen zur Verfügung steht.^[28]

Der Kreis schließt sich durch die Denitrifikation, der Reduktion von Nitrat, wobei zunächst Stickoxide und Lachgas und letztendlich wieder N_2 gewonnen wird (Gleichung (2.2)).^[1] Die Denitrifikation ist ein anaerober Prozess der ebenfalls im Boden oder in sauerstofffreien Bereichen in Gewässern stattfindet.

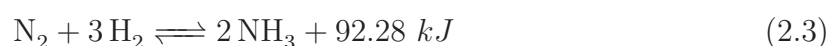


2.3. Die industrielle Stickstofffixierung

Am 13. Oktober 1908 erhielt Fritz Haber das Patent für die Synthese von Ammoniak aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff. Er hatte zusammen mit Alvin Mittasch in den Jahren zuvor die Reaktion im Labormaßstab erfolgreich entwickelt und dann ab 1913 zusammen mit Carl Bosch (BASF) die Umsetzung im industriellen Maßstab erreicht. Ab 1910 wurde von Mittasch der verwendete Osmiumkatalysator durch einen günstigeren promotierten Eisenkatalysator ersetzt. Das „Haber-Bosch-Verfahren“ gilt seitdem als herausragendes Beispiel für die Entwicklung eines chemischen Verfahrens basierend

auf theoretisch erarbeiteten Grundlagen.^[1] Durch die Herstellung von Düngemitteln, aber auch von Sprengstoffen, hat sich die Welt in dem vergangenen Jahrhundert massiv verändert. Die Ernährung von 48 % der Weltbevölkerung wird durch das Haber-Bosch-Verfahren ermöglicht (Stand 2008).^[7] Im Rahmen der Entwicklung des Verfahrens und der späteren Aufklärung des Mechanismus und einzelner Elementarschritte durch Gerhard Ertl wurden in den Jahren 1918, 1930 und 2007 insgesamt drei Nobelpreise an Haber, Bosch und Ertl vergeben.

2.3.1. Das Haber-Bosch-Verfahren



Wie Gleichung (2.3) beschreibt, handelt es sich bei der Ammoniaksynthese um eine Gleichgewichtsreaktion. Für eine effiziente Durchführung müssen daher die richtigen Parameter gefunden werden. Die Reaktion verläuft exotherm unter einer Volumenverminderung ab. Eine Reaktion unter hohem Druck und geringer Temperatur erscheint also ideal. Für eine Wirksamkeit des Katalysators sind allerdings Temperaturen von 400 °C bis 500 °C nötig. Diese erhöhten Temperaturen bewirken eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Eduktseite. Durch eine Reaktion unter Hochdruckbedingungen (200 bar) und Entzug des Produktes durch Kondensation kann eine Ausbeute von etwa 18 % erreicht werden. Durch Kreislaufprozesse und Wiedereinspeisung der nicht umgesetzten Reaktionsgase wird eine Wirtschaftlichkeit der Reaktion erreicht.^[1]

Der verwendete Eisenkatalysator wird durch Verschmelzung aus Fe_2O_3 mit geringen Mengen an Al_2O_3 , K_2O , MgO und CaO gewonnen. Durch Reduktion mit Wasserstoff entsteht der Katalysator als nanostrukturierter Feststoff.^[1,29] Die Beimengungen in geringen Konzentrationen (Promotoren) tragen besonders zur Aktivität des Katalysators bei. Dies konnte insbesondere für Kalium nachgewiesen werden.^[30] Auf der Oberfläche entwickelt der Katalysator Strukturen mit einkristallinem Charakter. Es handelt sich um α -Eisen mit (111)-Flächen.^[30]

Für die Aufklärung der genauen Reaktionsmechanismen auf der Katalysatoroberfläche sind die Arbeiten von Ertl *et al.* von großer Bedeutung.^[30-32] Die elementaren Schritte konnten an Fe-Einkristallen und an Fe-Kristallen mit geringen Mengen Kalium untersucht werden. Dabei wurden Stickstoffspezies, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, auf den Oberflächen beobachtet. Die Modellmessungen konnten zudem unter industriell verwendeten Hochdruckbedingungen bestätigt werden.^[30]

2. Grundlagen

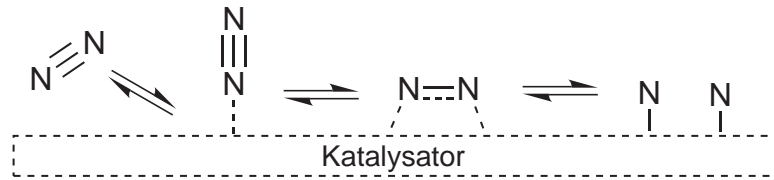


Abb. 2.1.: Verschiedene Stickstoff-Spezies detektiert bei der Adsorption auf der Fe(111)-Oberfläche.^[30]

Zunächst werden die Moleküle N_2 und H_2 an der Katalysatoroberfläche durch dissoziative Chemisorption in N_{ad} und H_{ad} aufgespalten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Spaltung der NN-Dreifachbindung zur Bildung eines Oberflächen-Nitrids (FeN). In Abbildung 2.1 sind die einzelnen Reaktionsstufen für N_2 skizziert.^[30] Das N_2 kann zunächst terminal an ein Eisen auf der Oberfläche gebunden werden. Im nächsten Schritt werden dann beide N-Atome an die Oberfläche angelagert. Die NN-Bindung ist stark geschwächt. Diese Schritte werden durch die erhöhte Elektronendichte bei Anwesenheit von Kalium stark begünstigt. Es folgt eine Aufspaltung zu stark gebundenen N_{ad} -Atomen. Durch die schrittweise stattfindende Anlagerung von H_{ad} an N_{ad} , wobei sich nacheinander ein Oberflächen-Imid und -Amid bildet, wird letztendlich NH_3 desorbiert.^[1,32]

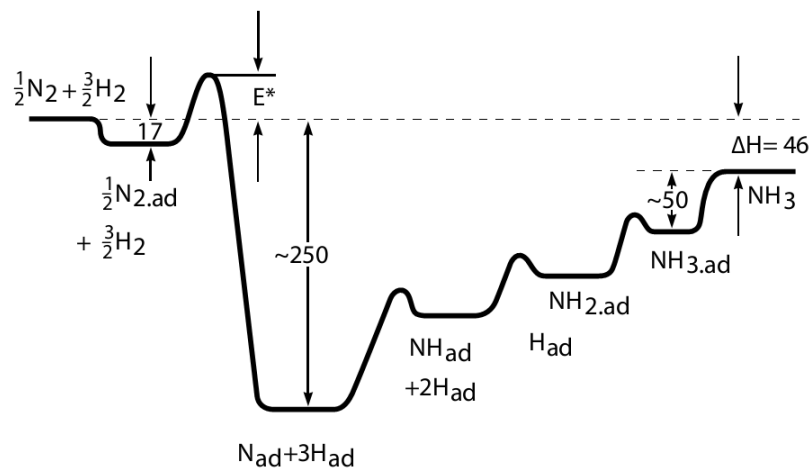


Abb. 2.2.: Energieprofil (kJ/mol) der Ammoniaksynthese am Eisenkatalysator nach Ertl.^[32,33]

Das Energieprofil der Reduktion ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Übergangszustand der Reaktion $\frac{1}{2}N_{2(ad)} + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow N_{ad} + 3H_{ad}$ ist der energetisch höchste Zustand. Der folgende energieärmste Zustand beinhaltet die vier chemisorbierten Atome $3H_{ad}$ und N_{ad} . Alle weiteren energieaufwendigen Schritte werden durch die hohen Reaktions-

temperaturen ermöglicht. Die Gesamtreaktion ist exotherm.^[32,33]

2.4. Stickstofffixierung in der Natur

Die biologische Stickstofffixierung findet in freilebenden Bakterien der Gattung *Azobacter* oder in sogenannten Cyanobakterien statt. Am bekanntesten sind die symbiotisch lebenden Knöllchenbakterien (Rhizobien), welche sich an den Wurzeln von Hülsenfrüchtlern (Leguminosen) wie Erbsen, Bohnen oder auch Klee befinden. Das in den Mikroorganismen enthaltene Enzym Nitrogenase ermöglicht die Stickstoffreduktion.

2.4.1. Die Nitrogenase

Die Nitrogenase katalysiert die N_2 -Reduktion unter Atmosphärendruck in einer Nukleotid-abhängigen Reaktion nach der folgenden Stöchiometrie:^[3,23]



Bei der Reaktion werden somit 16 MgATP zu 16 MgADP hydrolysiert. Hierdurch wird die Energie gewonnen, um aus einem N_2 -Molekül und acht Protonen zweimal Ammoniak und ein H_2 -Molekül herzustellen.

Der genaue Aufbau des Enzyms zeigt sich in der Einkristallstrukturanalyse der aus *Azotobacter vinelandii* gewonnen Nitrogenase (Abb. 2.3).^[4,35,36] Die Nitrogenase besteht aus zwei verschiedenen Metallproteinen, dem Eisen-Protein (Fe-Protein) und dem Molybdän-Eisen-Protein (MoFe-Protein). Jedes MoFe-Protein interagiert mit zwei Fe-Proteinen. Das Fe-Protein besteht aus zwei identischen Untereinheiten (γ_2 -Homodimer), die je eine Nukleotid-Bindungsstelle enthalten. Beide Untereinheiten werden durch ein kubisches $[Fe_4S_4]$ -Cluster verbunden. Das MoFe-Protein ist ein $\alpha_2\beta_2$ -Tetramer und enthält pro $\alpha\beta$ -Untereinheit zwei spezielle Eisen-Schwefel-Cluster, das P-Cluster und den Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco). Das P-Cluster ist ein $[Fe_8S_7]$ -Cluster und liegt zwischen der Bindungsstelle für das Fe-Protein und dem FeMoco.

Das aktive Zentrum der Nitrogenase ist der Eisen-Molybdän-Cofactor. Dieser bindet und reduziert das Substrat (Abb. 2.4). Er besteht aus einem $[Fe_4S_3]$ - und einem $[Fe_3MoS_3]$ -Untercluster, welche durch drei μ_2 -Schwefel-Liganden und einem Atom X miteinander verknüpft sind.^[35,36] Der FeMoco ist über eine Koordination des Molybdänatoms und eines Eisenatoms durch Histidin bzw. Cystein an das Proteingerüst gebunden. Zusätzlich ist ein Homocitrat an das Molybdänatom koordiniert.

2. Grundlagen

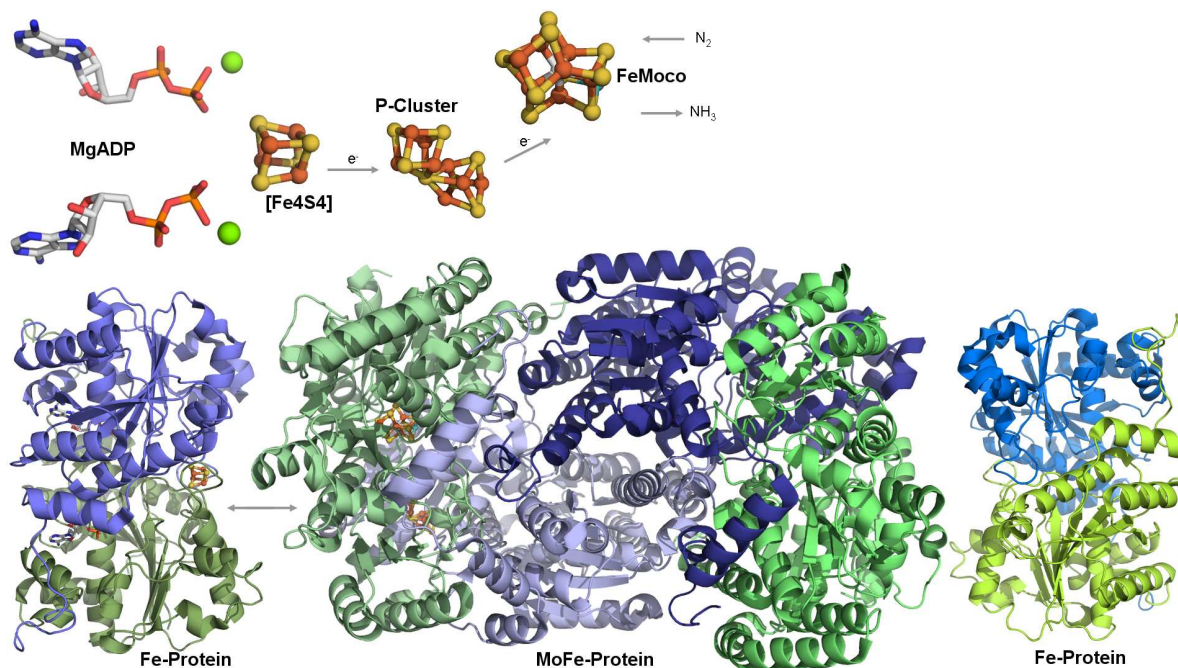


Abb. 2.3.: Struktur der Nitrogenase nach den Kristallstrukturen des MoFe-Proteins und des Fe-Proteins. ^[5,34] Das MoFe-Protein interagiert mit zwei Fe-Proteinen, links und rechts dargestellt. Die $\alpha\beta$ - und γ -Proteinuntereinheiten sind in verschiedenen Farbtönen dargestellt. Im linken Teil sind die Metallcluster innerhalb der Proteinumgebung dargestellt. Oberhalb davon sind die Metallcluster (inkl. e^- -Fluss) ohne Proteinumgebung dargestellt. Abbildung nach Seefeldt *et al.* ^[3]

Seit der Entdeckung des zentralen Atomes X durch die Kristallstruktur im Jahr 2002 von Einsle *et al.* wurden verschiedene Annahmen über dessen Identität gemacht. Anhand der Elektronendichte wurde ein leichtes Element $X = C, N$ oder O vermutet. ^[4] Theoretische Studien von Dance *et al.* an dem FeMoco unterstützten die Annahme, dass $X = N$ ist. ^[37,38] ENDOR/ESEEM-Messungen von Lee *et al.* sprachen allerdings dagegen. ^[39] Strukturbestimmungen mit höherer Auflösung im Jahr 2011 von Spatzal *et al.* ergaben letztendlich, dass es sich um ein Kohlenstoffatom handelt. ^[5] Dies wurde davon unabhängig von Lancaster *et al.* durch Röntgen-Emissions-Spektroskopie bestätigt. ^[6] Daraufhin ergaben weitere theoretische Untersuchungen von Dance *et al.*, dass die bisherigen Simulationen auch für ein Atom $X = C$ passen. ^[40]

In alternativen Nitrogenasen kann das Molybdän durch Vanadium oder auch Eisen ausgetauscht sein. ^[23,41,42] Diese Nitrogenasen können ebenfalls N_2 reduzieren, allerdings in geringeren Ausbeuten. ^[41,42]

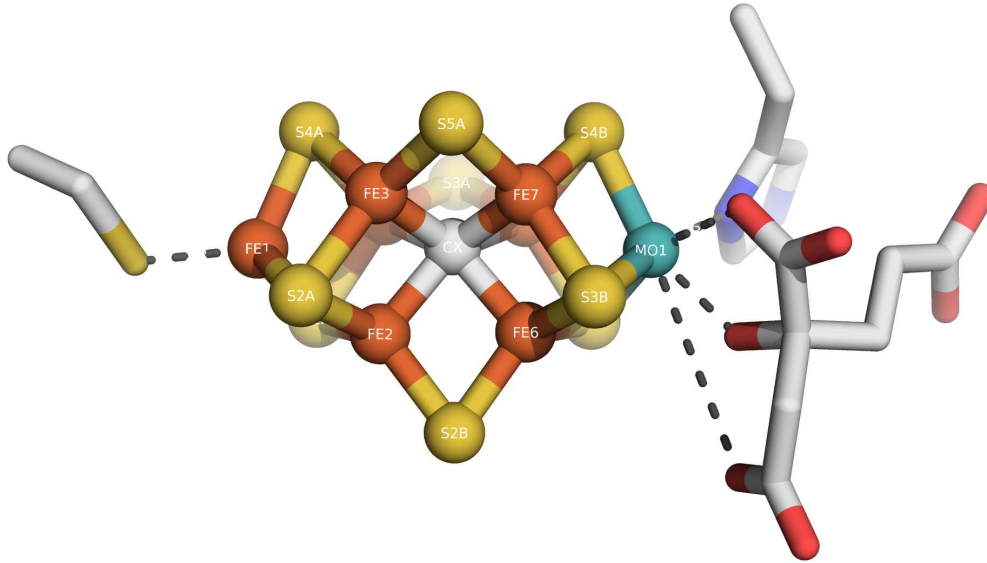


Abb. 2.4.: Der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) mit zentralem Kohlenstoffatom nach der Kristallstruktur von Spatzal *et al.*, koordiniert an das Proteingerüst durch Histidin und Homocitrat (rechts) und Cystein (links).^[5]

Der Mechanismus der Nitrogenase

Die Reduktion von N_2 durch die Nitrogenase läuft in einem mehrstufigen Mechanismus ab. Hierbei agieren das Fe-Protein und das MoFe-Protein in zwei Zyklen miteinander.^[23] Das Fe-Protein gibt in einem dreistufigen Zyklus ein Elektron an das MoFe-Protein ab (Fe-Protein Zyklus). Die reduzierte Form des Fe-Proteins beinhaltet zwei MgATP-Moleküle. Durch Assoziation an das MoFe-Protein kann ein Elektron an das MoFe-Protein abgegeben werden. Gleichzeitig werden die beiden MgATP-Moleküle zu MgADP hydrolysiert und das Fe-Protein dissoziiert von dem MoFe-Protein.^[43] Die Regenerierung erfolgt in zwei Stufen. Es wird MgADP gegen MgATP ausgetauscht und das Fe-Protein wird von einem Ferredoxin oder Flavodoxin wieder in den Ausgangszustand zurück reduziert.

Das MoFe-Protein wird so schrittweise reduziert. Nach der Gleichung (2.4) werden insgesamt acht Elektronen benötigt. Die einzelnen Reduktionsstufen des MoFe-Proteins werden nach Thornley und Lowe mit E_n benannt, wobei $n = 0 - 8$ die Anzahl der vom Fe-Protein erhaltenen Elektronen ist.^[44,45] Um N_2 zu binden muss zunächst der E_3 bzw. der E_4 -Zustand erreicht werden. Pro Elektron wird gleichzeitig ein Proton an den FeMoco angelagert.^[44] Das P-Cluster dient als Elektronentransmitter vom $[Fe_4S_4]$ -Cluster des Fe-Proteins zum FeMoco. Die Versorgung mit Protonen wird über einen

2. Grundlagen

Protonenfluss durch entsprechende Kanäle in der Proteinstruktur ermöglicht.^[46,47] Wie und wo genau die Protonen und Elektronen in bzw. an dem FeMoco gelagert sind, ist noch nicht eindeutig geklärt. Es wird angenommen, dass zwei Protonen und vier Elektronen als metallverbrückende Hydride [Fe-H-Fe] zwischen den Eisenatomen lokalisiert sind. Zwei weitere Protonen sind an Schwefel gebunden.^[48-50] Wenn das N₂-Molekül an den FeMoco bindet, wird gleichzeitig ein H₂-Molekül freigesetzt. Durch weitere Zugabe von Elektronen und Protonen kann N₂ zu Ammoniak reduziert werden.

Untersuchungen mit verschiedenen Substraten (H⁺, N₂, HC≡CH) an der natürlichen Nitrogenase und mit größeren Substraten (HC≡C-CH₃, HC≡C-CH₂-OH) an genetisch veränderter Nitrogenase ergaben, dass N₂ wahrscheinlich an einem der Fe(2, 3, 6, 7)-Atome gebunden wird (Abb. 2.4).^[3,51,52] Diese Annahme wurde durch quantenmechanische Rechnungen auf eine side-on Koordination von N₂ an das Fe(6)-Atom präzisiert.^[38,53,54]

Über den genauen Mechanismus der N₂-Reduktion und Protonierung ist immer noch wenig bekannt. Es wurde versucht einige Intermediate während des Reduktionsprozesses an dem FeMoco zu detektieren.^[3] In experimentellen Ansätzen wurde genetisch veränderte Nitrogenase verwendet. In dieser wurde die Zufuhr von Protonen durch Veränderung der Proteinstruktur unterbunden. Bei der Reaktion mit Hydrazin und Diazen (H₂N-NH₂, HN=NH) konnte durch ESR-, ¹H- und ¹⁵N-ENDOR-Spektroskopie ein einzelnes N-Atom mit koppelnden Protonen detektiert werden. Es ist jedoch nicht klar, ob es sich um ein end-on gebundenes N₂H_x-Molekül oder um bereits gespaltene NH_x-Moleküle handelt.^[55-57]

Die Tatsache, dass Hydrazin ein Intermediat der N₂-Reduktion ist, deutet auf einen alternierenden Reduktionsmechanismus hin. Hierbei werden zunächst beide N-Atome des Distickstoffmoleküls mit Protonen reduziert, bevor es zur NN-Spaltung kommt.^[3] Im Gegensatz dazu wird bei den einkernigen synthetischen Systemen, welche im folgenden Abschnitt beschrieben werden, zuerst ausschließlich die Protonierung des äußeren (distalen) N-Atoms beobachtet. Nach der Spaltung der NN-Bindung und Erzeugung von Ammoniak wird das verbliebene zweite N-Atom protoniert.

2.5. Die synthetische Stickstofffixierung

2.5.1. Aktivierung von Stickstoff an Metallzentren

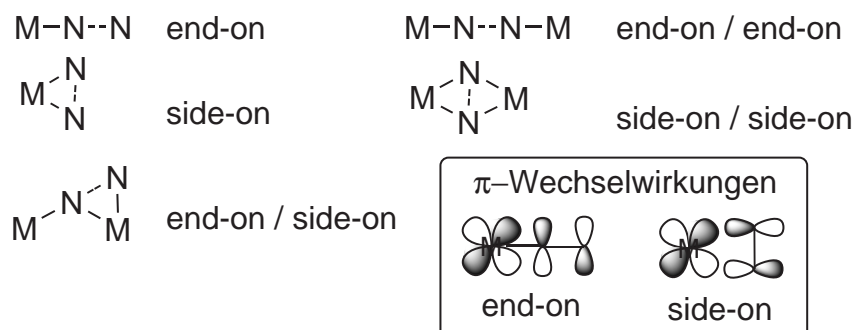


Abb. 2.5.: Verschiedene Bindungsarten eines N_2 -Liganden an ein Metallzentrum, sowie die Darstellung der entsprechenden Orbital-Wechselwirkungen.

Die Koordination von N_2 an Metallzentren bewirkt eine Schwächung der NN-Bindung durch eine Elektronenverschiebung vom Metallzentrum in antibindene Orbitale des N_2 -Liganden. Die aus dieser Rückbindung resultierende Aktivierung des N_2 hängt von der Art des Metallzentrums, den weiteren Liganden sowie von dem Bindungsmodus des N_2 -Liganden ab. In der Abbildung 2.5 sind die verschiedenen Bindungsarten sowie die daraus resultierende Überlappung des antibindenden π^* -Orbitals von N_2 mit dem entsprechenden Metallorbital dargestellt. Die Aktivierung kann in verschiedene Stufen von schwach, moderat über stark bis zu hoch eingeteilt werden.^[58] Mit zunehmender Aktivierung kommt es zu einer Verringerung der NN-Bindungsordnung bis hin zu einer Spaltung des N_2 -Moleküls.

Innerhalb der Übergangsmetallkomplexe zeigt sich ein genereller Trend, wobei die Aktivierung mit sinkender Energie der d-Orbitale abnimmt (im PSE von links nach rechts). Innerhalb einer Gruppe im PSE zeigt sich von oben nach unten eine größere Aktivierung, da es sich hierbei um diffusere d-Orbitale handelt, in denen leichter Elektronendichte verschoben werden kann. Die Rückbindung zu N_2 in der end-on Koordination ist allgemein groß für elektropositive Metallzentren wie Zr, Hf oder Ta und schwächer für relativ elektronegative Metallzentren wie Fe, Ru, Co, Rh und Ni.^[59]

Zentralatome mit niedrigeren Oxidationszuständen bewirken meist eine höhere Aktivierung, da mehr Elektronen in den d-Orbitalen (höhere Orbitalenergie) zu stärkeren π -Rückbindungen führen können.^[59] Elektronendonierende Liganden bewirken ebenfalls eine Zunahme der Aktivierung.

2. Grundlagen

Die Aktivierung des N_2 -Liganden kann gut an der Lage der NN-Streckschwingung im Infrarotspektrum beobachtet werden.* Eine hohe Aktivierung bedeutet eine Schwächung der NN-Bindungsordnung, wodurch die NN-Schwingungsbänder bei kleineren Wellenzahlen beobachtet werden kann.^[58,59] Gleichzeitig geht mit steigender Aktivierung eine Vergrößerung des NN-Bindungsabstandes einher.^[58,59] Hierfür wurden andererseits einige Ausnahmen in Kristallstrukturdaten beobachtet.^[60]

2.5.2. Herstellung von Stickstoffkomplexen

N_2 ist im Vergleich zu CO ein schlechter Elektronenpaardonor und auch -akzeptor wodurch die Koordination an Metallzentren erschwert wird.^[61] Häufig werden für die Generierung von N_2 -Komplexen Metallvorstufen mit Halogenido-Liganden in höheren Oxidationsstufen eingesetzt, um diese in Anwesenheit von gasförmigem N_2 durch starke Reduktionsmittel zu reduzieren. Durch die Reduktion werden Koordinationsstellen frei, welche dann durch N_2 oder durch weitere, zugefügte Liganden besetzt werden können.

Als Reduktionsmittel können z. B. Magnesium und Natrium als Quecksilberamalgam oder Kaliumgraphit eingesetzt werden. Des Weiteren ist die elektrochemische Reduktion z. B. über eine Quecksilberpoelektrode möglich.

Eine andere Variante um zu Stickstoffkomplexen bzw. zu Intermediaten der Stickstoffreduktion zu gelangen, ist die Reaktion mit Aziden (N_3^-). So können bei der Reaktion mit Azid unter N_2 -Abspaltung Nitrido-Komplexe gebildet werden.^[62]

In seltenen Fällen wird auch der spontane Austausch vorhandener Liganden, z. B. Hydride gegen N_2 , beobachtet.

Alle Stickstoffkomplexe in dieser Arbeit wurden durch eine Reduktion mit Natriumamalgam hergestellt.

2.5.3. Reaktivität von Distickstoffkomplexen

Der erste Metall-Distickstoffkomplex, ein Ruthenium-Distickstoffkomplex, wurde von Allen und Senoff im Jahre 1965 berichtet.^[63] Fortan entwickelte sich die synthetische Stickstofffixierung, fasziniert von der Idee die stabile NN-Dreifachbindung durch Koordination an Metallzentren zu schwächen und somit den Stickstoff für chemische Reaktionen zugänglich zu machen.^[2,24,64] Von großem Interesse ist hier erneut die Ammoniakgewinnung durch die Protonierung mit Säuren, selten auch die Reaktion mit molekularem H_2 .

*Molekularer Distickstoff hat einen NN-Bindungsabstand von 1.098 Å und eine Schwingungsfrequenz von $\nu = 2331 \text{ cm}^{-1}$.^[1]

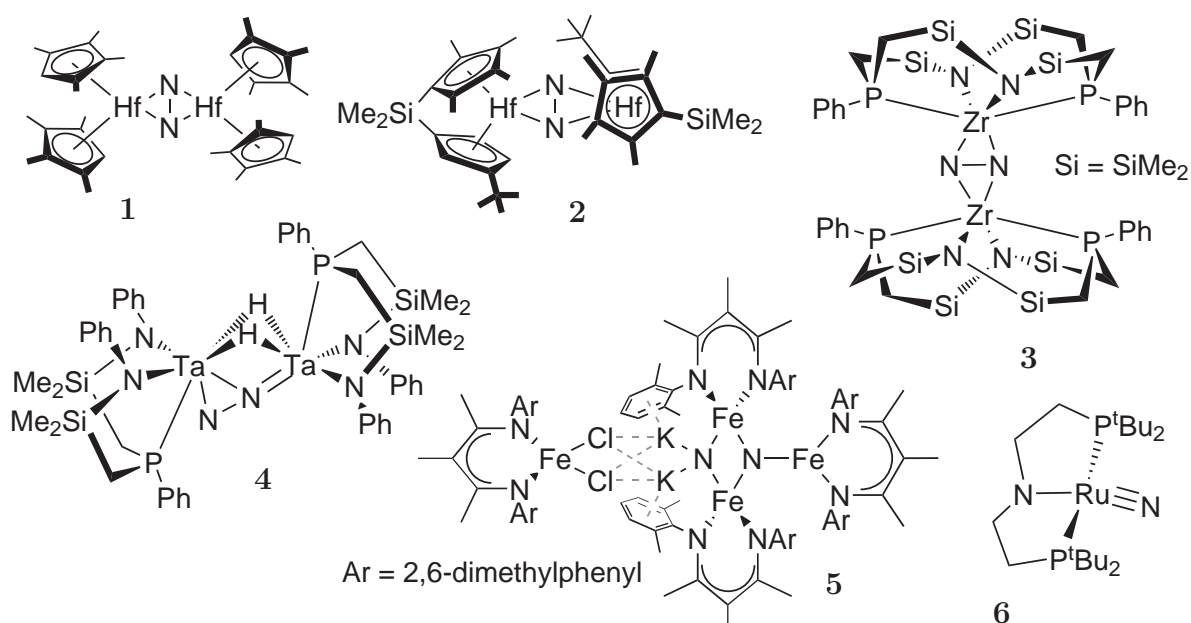


Abb. 2.6.: Verschiedene literaturbekannte N_2 -Komplexe.

Eine andere Möglichkeit ergibt sich über die sogenannte Stickstofffunktionalisierung. Durch die Reaktion mit PhNCO , CO , CO_2 oder Me_3SiI können Moleküle mit neuen N-C-Bindungen bzw. N-Si-Bindungen erzeugt werden.^[65–68] Silylamine ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$) können durch eine Hydrolyse quantitativ in Ammoniak umgewandelt werden, und gelten somit als Äquivalent zu NH_3 .^[25]

Diese Reaktionen sind besonders für die frühen N_2 -Übergangsmetallkomplexe der Gruppen 4 und 5 von Interesse, mit denen sich meist side-on verbrückte Komplexe $[(\text{ML}_n)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ bilden.^[67] Die hoch aktivierten N_2 -Liganden können hier als Nucleophil mit den entsprechenden elektrophilen Reagenzien reagieren. Dies wurde unter anderem für die N_2 -verbrückten Komplexe **1** und **2** von Chirik *et al.* beobachtet (Abb.2.6). Der Cyclopentadienyl-Hafnocenkomplex **1** konnte mit CO_2 umgesetzt werden.^[65] Der *ansa*-Hafnocen Komplex **2** konnte mit CO zu Isonitrilen umgesetzt werden.^[69,70] Weitere Beispiele von Fryzuk *et al.* sind der Zirkoniumkomplex **3** mit einem zyklischen Phosphin-Amid-Liganden,^[71] sowie der Tantalkomplex **4** mit der ungewöhnlichen side-on end-on Koordination von N_2 .^[72] Der koordinierte Distickstoff konnte ebenfalls funktionalisiert werden.^[66,71]

Auch Eisenkomplexe sind von hohem Interesse in der Stickstofffixierung, nicht zuletzt wegen der entscheidenden Rolle von Eisen in dem FeMo-Cofaktor und dem Haber-Bosch-

2. Grundlagen

Katalysator. Holland *et al.* konnten durch einen β -Diketiminat-Liganden den mehrkernigen Eisen-Kaliumkomplex **5** darstellen, in welchem N_2 bereits gespalten als Nitrid vorliegt.^[73] Durch Reaktion des Nitridokomplexes mit HCl/THF oder H_2 konnte Ammoniak erzeugt werden. Schneider *et al.* konnten einen einkernigen Ruthenium(nitrido)komplex **6** mit einem PNP-Pinzettenliganden herstellen.^[62] Auch hier konnte durch eine Reaktion mit H_2 bei 50 °C Ammoniak mit einer Ausbeute von 80 % erzeugt werden. Eine katalytische Reduktion von N_2 gelang bis jetzt nur durch Molybdänkomplexe.

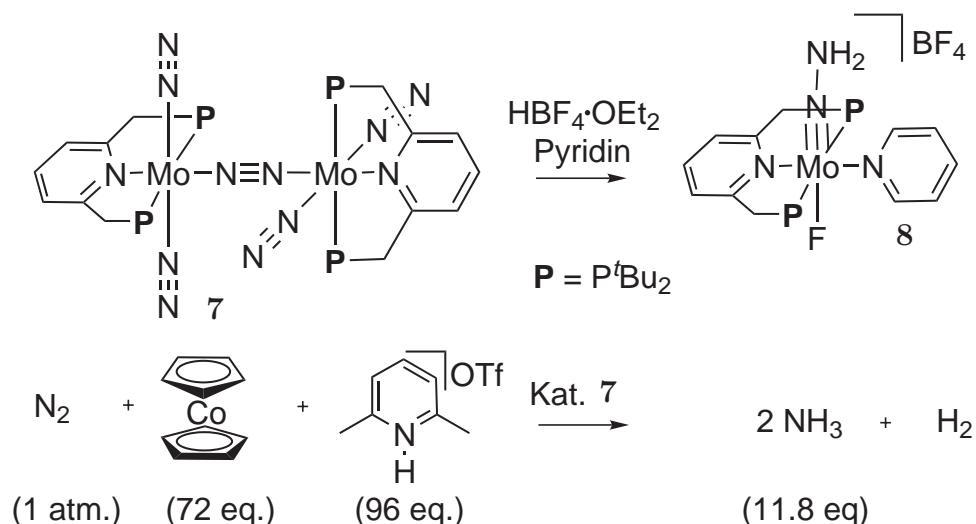


Abb. 2.7.: Der von Nishibayashi *et al.* hergestellte Komplex **7** ermöglicht eine katalytische N_2 -Reduktion.^[74]

Kürzlich konnte von Nishibayashi *et al.* der zweikernige Komplex **7** mit einem P/N-Pinzettenligand dargestellt werden (Abb. 2.7).^[74] In einer Reaktion unter N_2 -Atmosphäre konnte mit einem hohem Überschuss an [LutH]OTf und Cp_2Co 23.2 Äquiv. Ammoniak pro zweikernigem Komplex hergestellt werden (11.6 Äquiv. pro Mo-Atom). Eine Reaktion mit geringeren Mengen an [LutH]OTf und Cp_2Co ergab wesentlich geringere Mengen an Ammoniak (11.8 Äquiv. pro **7**).^[74] Der Komplex **7** enthält bereits fünf koordinierte N_2 -Moleküle, eine vollständige Umsetzung von **7** ergibt somit theoretisch bereits 10 Äquiv. Ammoniak.

Über den genauen Reaktionsmechanismus ist noch wenig bekannt. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion stark abhängig von dem Gegenion der verwendeten Säure ist. Die Verwendung von [LutH]BARf und [LutH]Cl ergaben geringere Ausbeuten an Ammoniak im Vergleich zu [LutH]OTf.

Durch Protonierung von **7** mit $HBF_4 \cdot Et_2O$ in einem Überschuss von Pyridin konnte der Hydrazidokomplex **8** gewonnen werden. Dieser Komplex zeigte jedoch keine katalyti-

sche Aktivität, was auf die starke Mo-F-Bindung zurückzuführen ist. Durch Protonierung mit [LutH]OTf konnte keine NNH_2 -Spezies isoliert werden, diese wird jedoch als reaktives Intermediat in einem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von Nishibayashi *et al.* vermutet. In diesem Mechanismus wird davon ausgegangen, dass es zunächst zu einer Spaltung des Komplexes durch eine Protonierung kommt. Hierbei wird die Entstehung eines einkernigen Hydridkomplexes und eines einkernigen Mono(distickstoff)komplexes vermutet, dessen Reduktion dann in Analogie zum Chatt-Zyklus (siehe Abschnitt 2.5.5) verlaufen könnte.^[74]

2.5.4. Der Schrock-Zyklus

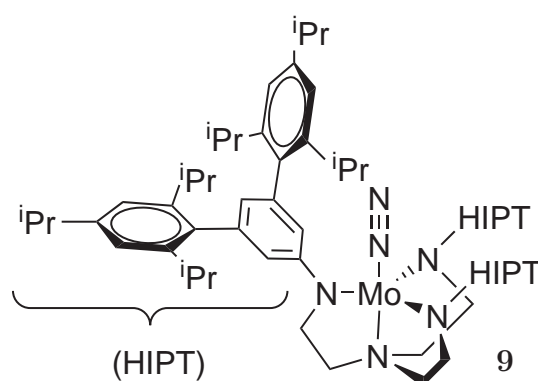


Abb. 2.8.: Struktur des Schrock-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**9**).

Der erste einkernige Molybdänkomplex, der die Reduktion von N_2 zu Ammoniak katalysiert, wurde von Yandulof und Schrock entwickelt.^[8,75,76] Der verwendete Triamidoaminligand $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ (HIPT = Hexaisopropylterphenyl) ermöglicht die Bildung des Mo(III)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**9**) mit end-on koordiniertem N_2 . Die Aktivierung des N_2 -Liganden beruht besonders auf π -Donoreigenschaften der Amidogruppen. Die großen Terphenyl-Seitengruppen bewirken eine sterische Abschirmung des Metallzentrums und verhindern so die Bildung von zweikernigen $(\mu-\eta^1:\eta^1-\text{N}_2)$ -verbrückten Komplexen.^[77]

Mit Protonen aus [LutH][BArF], Elektronen aus Cp_2^*Cr (Decamethylchromocen) und dem Komplex **9** als Katalysator konnten so bei einem Druck von 1 atm N_2 in Heptan bei Raumtemperatur 7-8 Äquiv. Ammoniak (bezogen auf Mo) hergestellt werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 60-65 % Ammoniak bezogen auf das Reduktionsmittel. Unter der Annahme, dass pro Durchlauf des Reduktionsweges aus einem N_2 zwei NH_3 entstehen, wurden in dem System somit vier Zyklen durchlaufen. Für die ablaufende

2. Grundlagen

Reaktion wurden einzelne Reaktionsschritte mit abwechselnder Protonierung und Reduktion vorgeschlagen (Abb. 2.9).^[8,76]

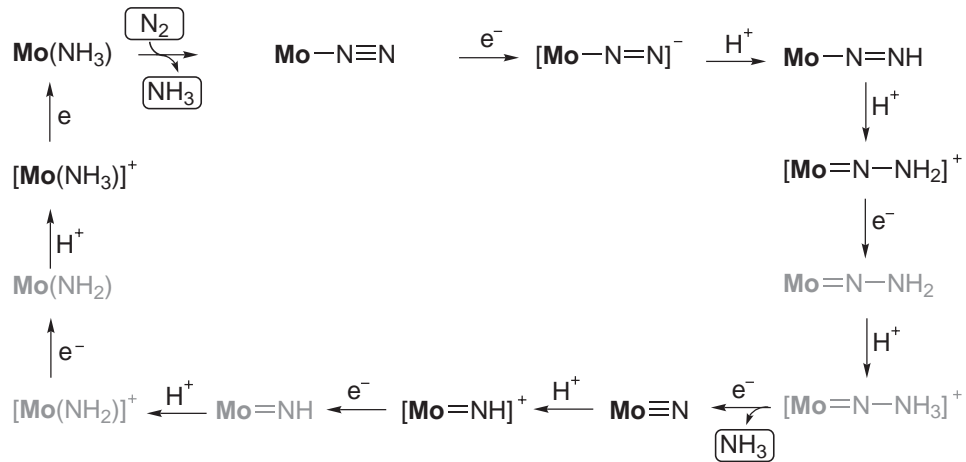


Abb. 2.9.: Vorgeschlagene Reaktionsschritte für die katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak nach Schrock und Yandulof.^[8] Die schwarz gedruckte Intermediate konnten isoliert und charakterisiert werden ($\mathbf{Mo} = [\text{Mo}(\text{HIPTN}_3\text{N})]$).

Es konnten insgesamt acht der Intermediate isoliert und charakterisiert werden.^[77] Dies sind der Ausgangskomplex $[\mathbf{Mo}(\text{N}_2)]$ ($\mathbf{Mo} = [\text{Mo}(\text{HIPTN}_3\text{N})]$), der durch ein Elektron reduzierte Komplex $[\mathbf{Mo}(\text{N}_2)]^-$, der Diazenidokomplex $[\mathbf{Mo}-\text{N}=\text{N}-\text{H}]$, der Hydrazidokomplex $[\mathbf{Mo}=\text{NNH}_2]^+$, der Nitridokomplex $[\mathbf{Mo}\equiv\text{N}]$, der Imidokomplex $[\mathbf{Mo}=\text{NH}]^+$ sowie die beiden Aminokomplexe $[\mathbf{Mo}-\text{NH}_3]^+$ und $[\mathbf{Mo}-\text{NH}_3]$. Durch quantenchemische Berechnungen konnte der Reaktionsablauf bestätigt sowie das Energieprofil der Reaktion bestimmt werden.^[78,79]

Einige mechanistische Details sind dennoch weiterhin unklar, sodass das Schrock-System nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung ist.^[80] Bei der Übertragung des ersten Protons zur Erzeugung des Diazenidokomplexes $[\mathbf{Mo}-\text{N}=\text{N}-\text{H}]$ wird ebenfalls die Möglichkeit diskutiert, dass es zunächst zu einer Protonierung eines Amido-Stickstoffatoms des Liganden kommt. Erst nach der anschließenden Reduktion kann es zu einer Übertragung auf das N_β -Atom des N_2 kommen.^[80,81]

In der möglichen Protonierbarkeit des $[\text{HIPTN}_3\text{N}]$ -Liganden zeigt sich ein generelles Problem des Schrock-Systems. Eine Steigerung auf mehr als 4 Äquiv. an reduziertem N_2 war bis jetzt nicht möglich, da es mit fortschreitender Reaktion zu einer Abspaltung des $[\text{HIPTN}_3\text{N}]$ -Liganden kommen kann.^[77] Modifikationen der Ligandenseitengruppen, z. B. durch Austausch der Isopropylgruppen oder Substitutionen am zentralen Phenylring des HIPT-Liganden durch $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{OCH}_3$ in ortho-, meta- oder para-Stellung, ergaben keine Verbesserungen des Systems.^[82–85]

2.5.5. Der Chatt-Zyklus

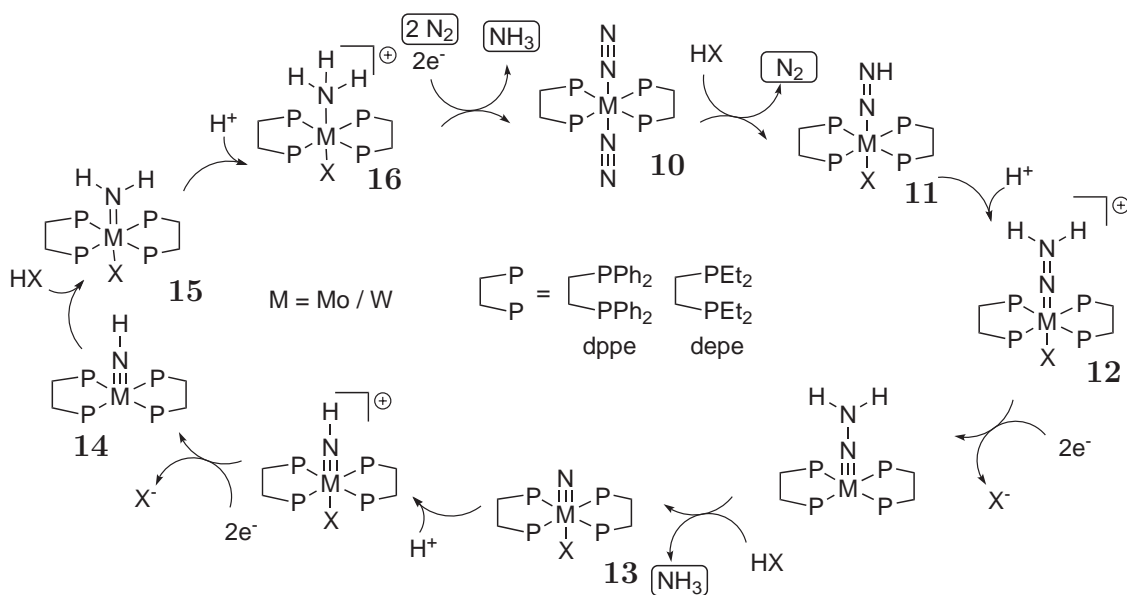


Abb. 2.10.: Reduktion von $trans\text{-}[M(N_2)_2(\text{diphos})_2]$ (M = Mo, W) nach dem Chatt-Zyklus.

Die Bildung von Ammoniak durch die Reaktion von Stickstoff-Mo/W-Phosphinkomplexen mit Säuren geht auf Chatt und Hidai zurück.^[9,12,64,86] Die Reaktionen gelangen unter milden Bedingungen durch anorganische Säuren wie H_2SO_4 oder HCl . Als Phosphine wurden bidentate Liganden wie dppe (Bis(diphenylphosphino)ethane) und depe (Bis(diethylphosphino)ethane) oder Monophosphine wie Dimethylphenylphosphin eingesetzt. Bereits im Jahre 1975 berichteten Chatt *et al.* von der Ammoniaksynthese durch die Behandlung von $cis\text{-}[W(N_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ mit H_2SO_4 .^[9]



Der Wolframkomplex wurde bei der Reaktion (2.5) zerstört. Es bildete sich aber in nahezu stöchiometrischen Mengen Ammoniak. Charakteristisch für die Reaktion von Bis(distickstoff)komplexen ist, dass nur einer der N_2 -Liganden zu Ammoniak reduziert wird. Mit dem ersten Protonierungsschritt wird ein N_2 durch die konjugierte Base der Säure aus dem Komplex verdrängt.

Später konnten Pickett *et al.* durch Reaktion von $[W(OTs)(NNH_2)(\text{dppe})_2]^+$ unter elektrochemischen Bedingungen ebenfalls Ammoniak herstellen.^[10,87] Gleichzeitig konnte der Ausgangskomplex $trans\text{-}[W(N_2)_2(\text{dppe})_2]$ in hohen Ausbeuten zurückgewonnen werden. So wurde durch eine erneute Protonierung zum NNH_2 -Komplex und anschließender

2. Grundlagen

elektrochemischer Reduktion eine zyklische Reaktionsführung möglich. Die Reaktion war jedoch nicht wirklich katalytisch, da nach dreimaliger Durchführung des Reduktionszyklus nur 0.75 mol Ammoniak pro W-Atom entstanden. Die Reaktion zeigt jedoch welche entscheidende Rolle der zweifach protonierte Hydrazidokomplex als Zwischenstufe bei der N_2 -Reduktion spielt.

Aus Reaktionen mit Mo-/W-Phosphinkomplexen konnten viele einzelne Intermediate isoliert und charakterisiert werden. So konnte ein Modell entwickelt werden, welches den Ablauf der N_2 -Reduktion im „Chatt-Zyklus“ beschreibt (Abb. 2.10).^[11,12,64,87-89] Die Reaktion verläuft ausgehend von dem Bis(distickstoff)komplex (**10**) über die Stufen des Diazenido(-) (**11**) und Hydrazido(2-)-Komplexes[†] (**12**) mit der ersten Ammoniakabspaltung hin zum Nitridokomplex (**13**). Die weiteren Schritte führen vom Imido- (**14**) und Amido- (**15**) zum Aminokomplex (**16**), aus welchem durch Austausch mit zwei N_2 -Molekülen der Ausgangskomplex (**10**) zurück gebildet werden kann. Bereits bei dem ersten Protonierungsschritt wird einer der beiden N_2 -Liganden durch die konjugierte Base X^- der eingesetzten Säure ausgetauscht. Dieser Reaktionsmechanismus konnte für eine Reaktion mit HBF_4 /Diethylether als Säure und Cp_2^*Cr als Reduktionsmittel durch quantenchemische Berechnungen weitestgehend bestätigt werden.^[14] Es zeigt sich, dass der berechnete Zyklus ein Mo(I)-Fluorido(distickstoff)intermediat beinhaltet, welches unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht zu einem Mo(0)-Bis(distickstoff)komplex reduziert werden kann. In dem Mo(I)-Komplex ist der N_2 -Ligand zwar ebenfalls hinreichend aktiviert um protoniert zu werden. Durch eine Disproportionierung des instabilen Komplexes kann es jedoch zur Bildung eines Mo(II)-Bis(fluorido)- und eines Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexes kommen (Abb. 2.11).

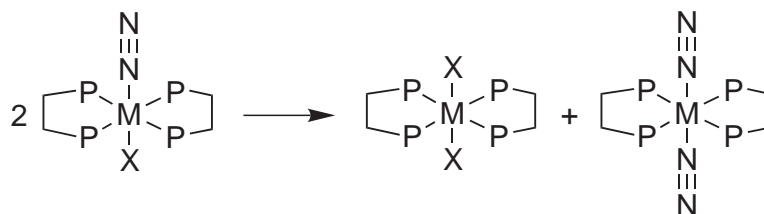


Abb. 2.11.: Disproportionierung des Mo(I)-Komplexes.

Der gebildete N_2 -Komplex ist Teil des Chatt-Zyklus und kann erneut protoniert werden, der Mo(II)-Komplex ist jedoch kein Intermediat und kann auch nicht unter den

[†]Der NNH_2 -Komplex kann mit einem Hydrazido(2-)-Liganden, mit einer Dreifachbindung zum Metall (M^{IV}) und einer NN-Einfachbindung, oder mit einem Isodiazen-Liganden, mit einer Doppelbindung zum Metall (M^{II}) und einer NN-Doppelbindung, formuliert werden.^[14,90,91]

herrschenden Reaktionsbedingungen reduziert werden. Durch die Bildung des Mo(II)-Komplexes gehen pro Zyklus 50 % des Katalysators verloren.^[89]

2.5.6. Strategien zur Verbesserung des Chatt-Systems

Tetradentate Phosphinliganden

Ein bekanntes Problem im Chatt-Zyklus ist die Labilität der Molybdän-Phosphinbindungen auf Mo(IV)-Stufe.^[92,93] Um diesem entgegenzuwirken, ist die Erschaffung einer möglichst stabilen Ligandenumgebung durch die Koordination von multidentaten Liganden mit mehr als drei Donorgruppen erstrebenswert.

Durch multidentate Liganden kann es jedoch leicht zur Ausbildung von verbrückten mehrkernigen Komplexen kommen, was nicht zielführend ist. Zudem ist es von großem Interesse multidentate Liganden in einer gezielten Anordnung an ein Zentrum zu koordinieren. Um diese Vorgaben zu erfüllen, müssen spezifische Komplexvorstufen ausgewählt und darauf abgestimmte Reaktionsbedingungen angewendet werden.

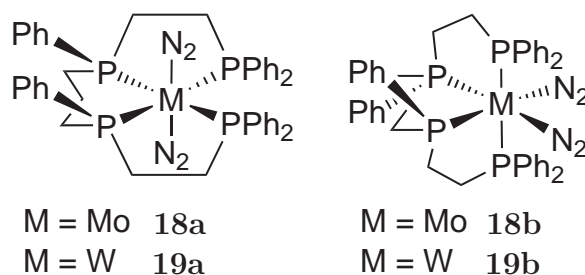


Abb. 2.12.: Bis(distickstoff)komplexe mit dem tetradentaten prP_4 -Liganden.^[16,17]

Die Koordination des linearen tetradentaten Phosphinliganden prP_4 (1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) wurde in den vergangenen Jahren intensiv untersucht.^[16,17,94] In dem linearen tetraphosphin Liganden sind die aromatischen Phosphin-Donorgruppen durch zwei Ethylenbrücken und eine mittlere Propylenbrücke verbunden. Der Ligand liegt in zwei isomeren Formen vor: Dem *meso*- prP_4 , in welchem die inneren Phenylgruppen in die gleiche Richtung weisen (der Ligand hat eine Spiegelebene) und dem *rac*- prP_4 , in welchem die inneren Phenylgruppen in verschiedene Richtung orientiert sind.

Römer *et al.* konnten erstmals einen Bis(distickstoff)komplex mit äquatorial koordiniertem *meso*- prP_4 -Liganden herstellen. Zur Synthese wurde $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]^+$ (**17**) elektrochemisch in den Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$ (**18a**) umgesetzt.^[16] Später konnte

2. Grundlagen

gezeigt werden, dass eine direkte Umsetzung von *meso/rac*- prP_4 mit MoCl_5 und Magnesium als Reduktionsmittel ein Gemisch aus *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$ (**18a**) und *cis*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$ (**18b**) ergibt.^[17] Die Synthese konnte ebenfalls mit WCl_6 durchgeführt werden und führte zu den entsprechenden Wolframkomplexen **19a** und **19b**.

Der elektrochemisch synthetisierte *trans*-Bis(distickstoff)komplex **18a** konnte durch Behandlung mit HBF_4 zu einem Hydrazidokomplex mit *trans*-F- NNH_2 Geometrie umgewandelt werden.^[17] Die Produktgemische der Direktsynthesen mit Molybdän **18a** und **18b** bzw. Wolfram **19a** und **19b** wurden ebenfalls mit HOTf protoniert. Es stellte sich jedoch heraus, dass nur die *trans*-Komplexe **18a** und **19a** zum Hydrazidokomplex umgewandelt werden können. Da jedoch das jeweilige *trans*-Produkt nicht aus den Produktgemischen **18a** und **18b** bzw. **19a** und **19b** isoliert werden konnte, wurden nur schlecht definierte Protonierungsprodukte erhalten.^[17]

Trotz der gesteigerten Komplexstabilität durch den äquatorial koordinierten tetradentaten Liganden besteht in dem Komplex weiterhin die beschriebene Problematik der labilen Koordinationsstelle in *trans*-Position zu N_2 .

Tridentate Phosphinliganden

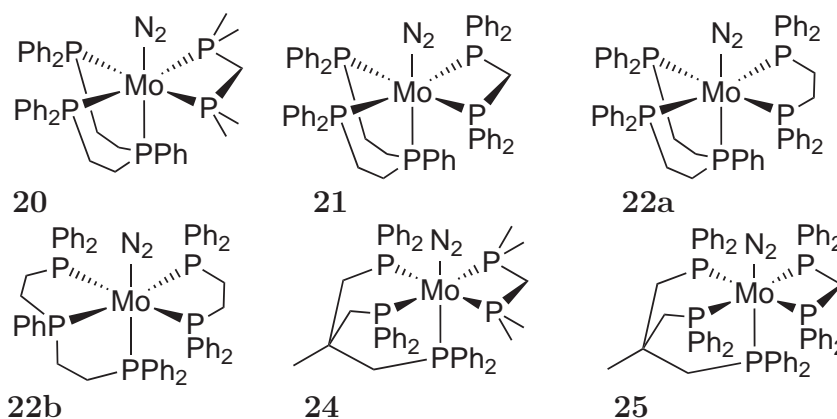


Abb. 2.13.: Molybdän(distickstoff)komplexe mit Pentaphosphinumgebung.

Um eine Steigerung der Ammoniakausbeute durch das Chattsystem zu erreichen wurden Strategien entwickelt, um die Disproportionierung zu dem $\text{Mo}(\text{II})$ -Bis(fluoro)komplex zu verhindern. Hierzu muss zum einen die Gegenwart von starken Nucleophilen wie (F^-) oder (Cl^-) vermieden werden. Zum anderen muss versucht werden, die *trans*-Position zu N_2 durch ein geschicktes Ligandendesign abzusättigen.

Komplexe, in denen die *trans*-Position zu N_2 durch den linearen tridentaten Phosphinliganden dpepp (Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin) abgesättigt wurde, gehen

auf George *et al.* zurück.^[95,96] In Kombination mit verschiedenen Coliganden konnten N₂-Komplexe wie z. B. **20**, **21** sowie **22a**, **22b** mit einer Pentaphosphinumgebung hergestellt und charakterisiert werden.^[15,18] Bei der Koordination des dpepp-Liganden kann es zur Bildung von verschiedenen Isomeren kommen, in welchen die Aktivierung unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Dies ist auf die verschiedenen Donorgruppen in *trans*-Position zu N₂, PPh(R)₂ in **22a** und PPh₂ in **22b** zurückzuführen.

Durch quantenchemische Berechnungen konnten die einzelnen Reaktionsschritte prognostiziert werden, die für einen katalytisch wirksamen Durchlauf des Chatt-Zyklus auf Basis dieser dpepp-Systeme nötig sind.^[89,97] Der berechnete Zyklus beinhaltet einen NNH₂-Komplex, welcher ebenfalls synthetisch zugänglich ist und in Form von [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)]²⁺ (**23**) spektroskopisch charakterisiert werden konnte.^[18,97] Es zeigte sich, dass der N₂-Ligand in dem berechneten Komplex im Vergleich zu einem Bisdistickstoffkomplex höher aktiviert ist und die Regenerierung des N₂-Ausgangskomplexes in dem Zyklus besser erfolgen kann. Dieser Vorteil des dpepp-Komplexes ist jedoch nur gegeben, wenn die Pentaphosphinumgebung in allen Reaktionsschritten erhalten bleibt. Da das lineare Grundgerüst des dpepp-Liganden eine gewisse Flexibilität aufweist, erscheint eine Verdrängung der Phosphindonorgruppe in *trans*-Position zu N₂ durch ein Nucleophil jedoch auch hier mit Fortschreiten des Zyklus möglich.

Die Verwendung eines tridentaten Liganden mit einem starren Grundgerüst könnte für eine größere Stabilität der Phosphinumgebung sorgen. Der tripodale Phosphinligand tdppme (1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) bietet ein solches starres Grundgerüst. Durch die Vorgabe des Neopentylgrundgerüsts wird eine faciale Koordination des Tripodliganden erzwungen. Von Kraher *et al.* konnten die Pentaphosphinkomplexe [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**24**) und [Mo(N₂)(tdppme)(dppm)] (**25**) hergestellt werden (Abb. 2.13).^[19,98] Die Komplexe beinhalten jeweils den facial koordinierten tdppme-Liganden sowie einen zweifach koordinierten Coliganden in der xy-Ebene.

Der Komplex **24** zeigt eine höhere Aktivierung im Vergleich zu Komplex **25**, was auf die stärker elektronendonierenden Wirkung der Alkylphosphingruppen zurückzuführen ist. Mit zwei Äquiv. HOTf (Trifluormethansulfonsäure) konnte [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**24**) protoniert werden. Der NNH₂-Komplex **26** wurde isoliert und spektroskopisch charakterisiert, wobei sich auch hier ein Erhalt der Pentaphosphinumgebung zeigte.^[19]

Teil I:
Komplexe mit dem linearen
Tetraphos-Liganden prP_4

3. Der prP₄-Ligand

Eine Strategie zur Verbesserung des Chatt-Systems ist die Koordination von multidentaten Phosphinliganden, um eine möglichst stabile Ligandenumgebung zu erzeugen. Aus diesem Grunde wurde die Koordination des linearen tetraphos Liganden prP₄ (1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) in den letzten Jahren intensiv untersucht.^[16,17,20,94]

Eine besondere Rolle spielen hier die Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe mit koordiniertem prP₄-Liganden. In diesen Komplexen ist es möglich selektiv nur eine isomere Form des prP₄-Liganden vierfach zu koordinieren. Die Komplexe konnten isoliert und charakterisiert werden.^[16,20,21,99]

In dieser Arbeit werden die prP₄-Komplexe vom Typ [Mo(O)X(prP₄)]⁺ (X = Cl, F, I, OMe) detailliert zusammengefasst und verglichen. Unterschiede in den strukturellen Eigenschaften werden diskutiert. Es werden die Einflüsse der unterschiedlichen axialen Liganden X auf die ³¹P-NMR-Spektren diskutiert und interpretiert. Des Weiteren werden strukturelle Eigenschaften der Komplexe mit den ³¹P-NMR-Spektren korreliert.

3.1. Synthese des prP₄-Liganden

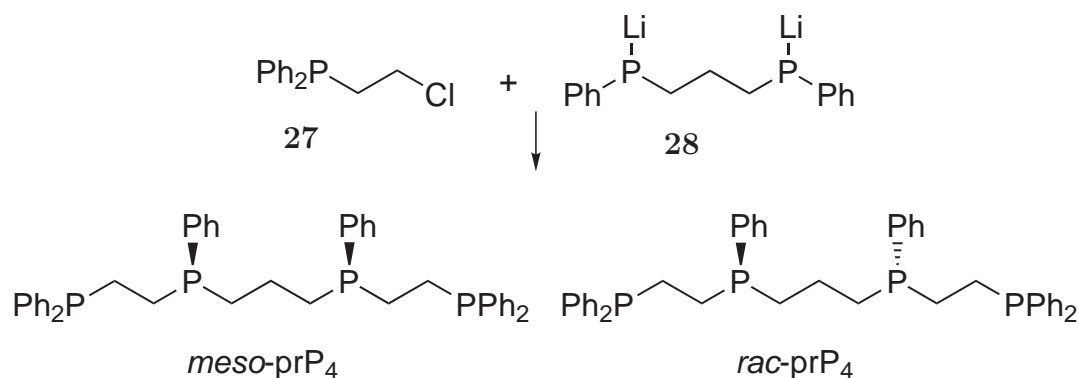


Abb. 3.1.: Synthese des tetradentaten Liganden prP₄.

3. Der prP_4 -Ligand

Der prP_4 -Ligand kann in einer dreistufigen Synthese hergestellt werden. Hierfür wird zunächst Diphenylphosphin mit $n\text{-BuLi}$ in THF deprotoniert und dann mit 1,2-Dichlorethan zu 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan (**27**) umgesetzt.^[100] Das Dichlorethan wird dabei im starken Überschuss verwendet, um die Bildung von dppe durch eine zweifache Substitution an Dichlorethan zu vermindern. Im nächsten Reaktionsschritt wird 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) mit elementarem Lithium zu **28** umgesetzt. Die Vorstufen **27** und **28** können dann zum Liganden prP_4 vereinigt werden.^[94] Die Synthese führt zur Bildung von zwei isomeren Formen des Liganden, dem meso-prP_4 und dem rac-prP_4 . Im meso-prP_4 sind die beiden Phenylgruppen der inneren Phosphoratome in die selbe Richtung orientiert, es gibt eine Spiegelebene. Im rac-prP_4 sind die beiden Phenylgruppen hingegen in verschiedene Richtungen orientiert. Die beiden Diastereomere meso/rac-prP_4 konnten bis jetzt nicht voneinander getrennt werden.

3.2. Mögliche einkernige Komplexe mit dem prP_4 -Liganden

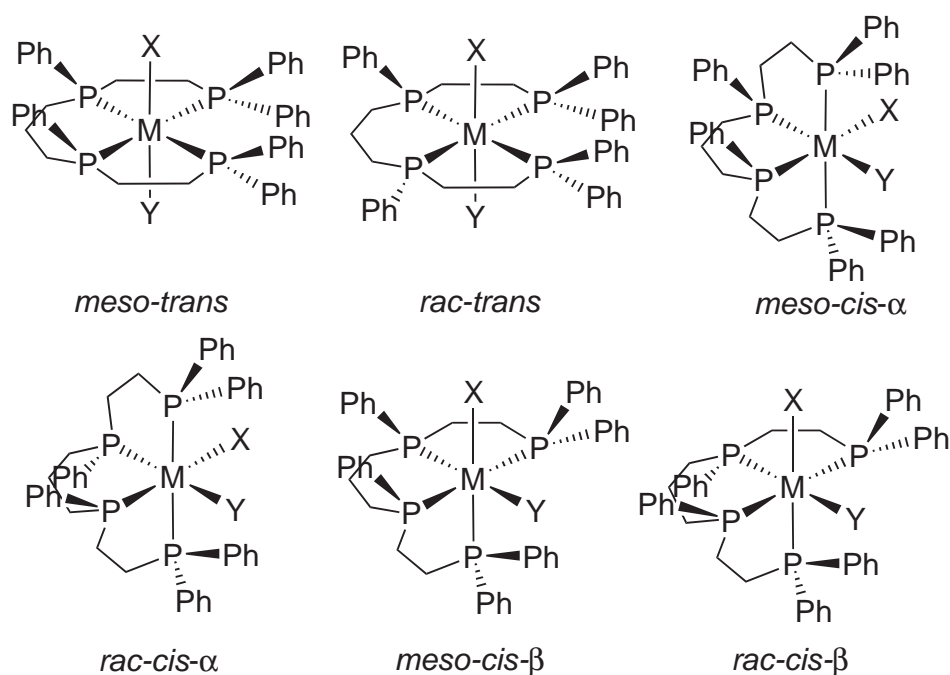


Abb. 3.2.: Mögliche Koordinationsisomere der prP_4 -Liganden.

Eine vollständige κ^4 -Koordination des Ligandengemisches an ein Metallzentrum kann theoretisch die sechs verschiedenen Isomere *meso-trans*, *rac-trans*, *meso-cis- α* , *rac-cis- α* ,

meso-cis-β und *rac-cis-β* ergeben (Abb 3.2.^[17] Bei einer Unterscheidung der Liganden X und Y können noch zusätzliche Isomere gebildet werden, wie z. B. der *iso-meso-trans*-Komplex in welchem die inneren Phenylgruppen zum Y-Liganden weisen.

3.3. Stickstoffkomplexe mit dem prP₄-Liganden

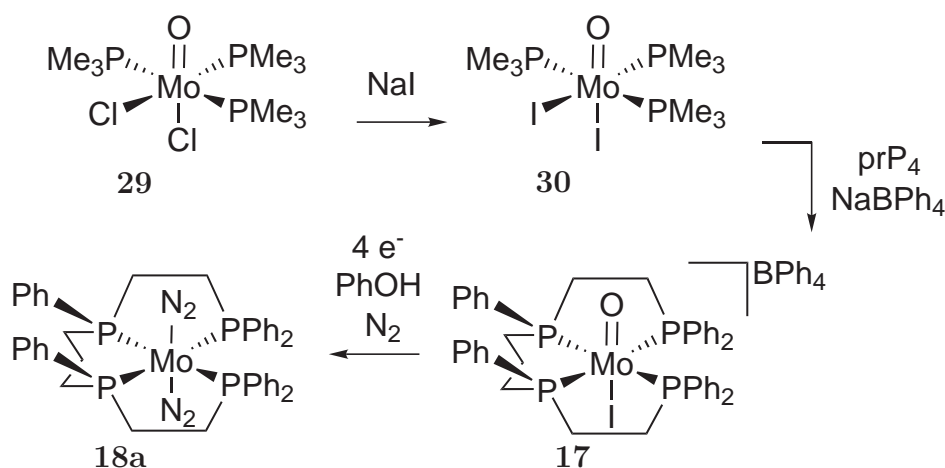


Abb. 3.3.: Synthese des ersten Bis(distickstoff)komplex **18a** mit dem prP₄-Liganden von Römer *et al.*^[16]

Der erste Bis(distickstoff)komplex **18a** mit dem prP₄-Liganden konnte von Römer *et al.* hergestellt werden.^[16] Die Synthese gelang durch elektrochemische Reduktion des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)](\text{BPh}_4)$ (**17**).

Die Koordination wurde zunächst an der Mo(IV)-Vorstufe $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**29**) versucht, führte aber zu keinen isolierbaren Produkten. Um eine höhere Reaktivität zu erhalten wurden die Chlorido-Liganden in Komplex **29** gegen Iodido-Liganden ausgetauscht. Aus dem entstandenen Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**30**) konnte dann erfolgreich durch Austausch von einem Iodid- und drei PMe_3 -Liganden $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)](\text{BPh}_4)$ (**17**) hergestellt werden. Beachtenswert ist, dass der isolierte Komplex **17** nur den *meso*-prP₄-Liganden enthält. Es bildet sich nur eine isomere Form des Komplexes (*meso-trans*), in welcher die inneren Phenylgruppen zum Oxido-Liganden orientiert sind.

Die Reduktion an einer Quecksilber-Pool-Elektrode lieferte den N₂-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$ (**18a**). Die Zugabe von Phenol ermöglichte die Reduktion der stabilen Oxidogruppe durch Protonierung und Eliminierung als Wasser. Im Schwingenspektrum wurden die symmetrische und antisymmetrische NN-Streckschwingung bei

3. Der prP₄-Ligand

2044 cm⁻¹ bzw. bei 1961 cm⁻¹ beobachtet. Komplex **18a** bewirkt somit eine moderate Aktivierung der N₂-Liganden.

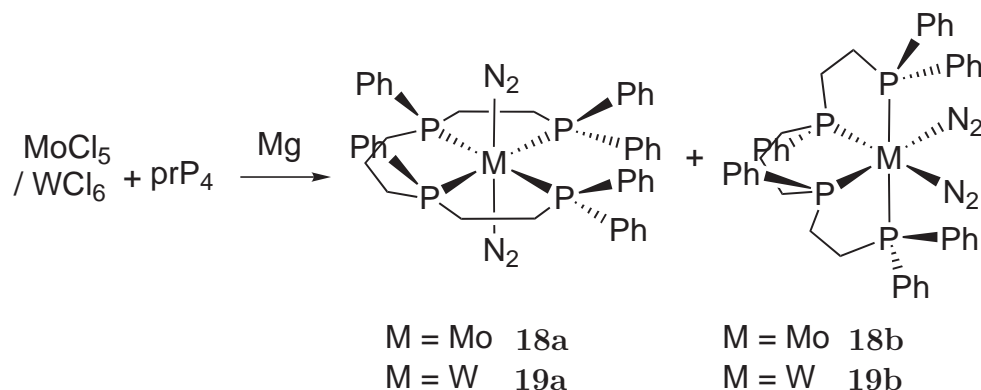


Abb. 3.4.: Direkte Synthese von Distickstoffkomplexen mit dem prP₄-Liganden.^[17]

Auch eine direkte Synthese von Distickstoffkomplexen mit dem prP₄-Liganden ist möglich. In einer Eintopfsynthese wurde prP₄ mit dem Reduktionsmittel MoCl₅ umgesetzt.^[17] Es wurde ein Gemisch aus den beiden Komplexen *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] (**18a**) und *cis-α*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)] (**18b**) erhalten. Hierbei bildet sich mit dem *rac*-prP₄ selektiv der *cis-α*-Komplex, wohingegen mit dem *meso*-prP₄ der *trans*-Komplex entsteht. Aus dem Schwingungsspektrum des Produktgemisches **18** konnten die Schwingungen des *cis-α*-Komplexes **18b** berechnet werden. Die symmetrische N₂-Schwingung liegt bei 2022 cm⁻¹ und somit um 22 cm⁻¹ niedriger als im *trans*-Komplex **18a**, die antisymmetrische liegt bei 1972 cm⁻¹ und daher um 7 cm⁻¹ höher.^[17]

Eine analoge Synthese mit WoCl₆ führte ebenfalls zu den entsprechenden Wolframkomplexen *trans*-[W(N₂)₂(*meso*-prP₄)] (**19a**) und *cis-α*-[W(N₂)₂(*rac*-prP₄)] (**19b**). Im Vergleich zu Komplex **18a** ($\tilde{\nu}_s = 2044 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{as} = 1961 \text{ cm}^{-1}$) zeigte der Komplex **19a** eine leichte Erhöhung der Aktivierung im IR-Spektrum ($\tilde{\nu}_s = 2008 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{as} = 1937 \text{ cm}^{-1}$).^[17]

4. Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe mit dem prP₄-Liganden

4.1. Austausch von Isonitrilliganden im Komplex [Mo(O)Cl(CNMe)₄]⁺

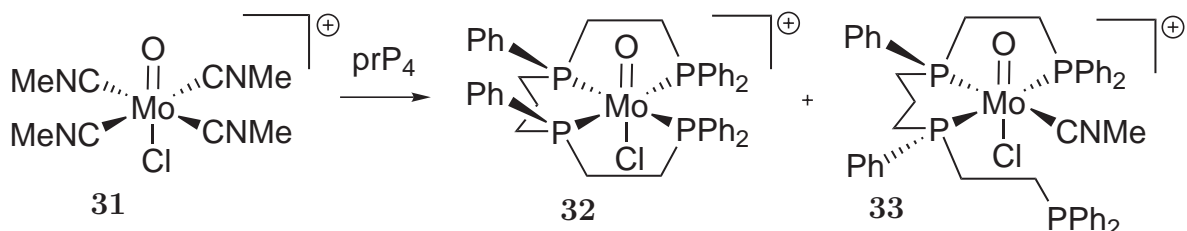


Abb. 4.1.: Syntheseroute nach Söncksen *et al.* [20,99]

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, können Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe als Vorstufe für die Synthese von Bis(distickstoff)komplexen dienen.^[16]

Als alternative Syntheseroute für die Koordination von prP₄ an einen Molybdän-Oxido-Komplex, wurde der Austausch der Isonitrilliganden im Komplex [Mo(O)Cl(CNMe)₄]⁺^[101] (**31**) durch prP₄ untersucht.^[20,99] Hierbei zeigte sich ein unterschiedliches Koordinationsverhalten zwischen der *meso*- und der *rac*-Form von prP₄.

Wie durch ³¹P-NMR Untersuchungen des Reaktionsgemisches beobachtet wurde, führt die Reaktion von [Mo(O)Cl(CNMe)₄]⁺ (**31**) mit *meso*/*rac*-prP₄ zu einer Mischung aus zwei Komplexen in annähernd gleicher Quantität. Es konnte gezeigt werden, dass es sich um den vierfach von prP₄ koordinierten Komplex [Mo(O)Cl(κ⁴-meso-prP₄)]⁺ (**32**) und um den nur dreifach von prP₄ koordinierten Komplex [Mo(O)Cl(CNMe)(κ³-rac-prP₄)]⁺ (**33**) handelt.

Der Komplex [Mo(O)Cl(κ⁴-meso-prP₄)]⁺ (**32**) wurde selektiv isoliert sowie durch Einkristallstrukturanalyse und ³¹P-NMR-Spektroskopie analysiert.^[20] Der Komplex **32**

4. Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe mit dem prP₄-Liganden

enthält nur die *meso*-Form des prP₄-Liganden. Der Ligand ist so orientiert, dass die inneren Phenylgruppen zum Oxido-Liganden gerichtet sind.

In dem zweiten beobachteten Komplex [Mo(O)Cl(CNMe)(κ³-rac-prP₄)]⁺ ist hingegen das *rac*-Isomer des prP₄-Liganden koordiniert. Da in dem *rac*-Isomer die inneren Phenylgruppen in verschiedene Richtungen weisen, kommt es bei der Koordination zwangsläufig zur Orientierung einer dieser Gruppen in Richtung des größeren Chlorido-Liganden. Aus sterischen Gründen ist es in diesem Fall nicht möglich, dass die vierte PPh₂-Gruppe ebenfalls koordiniert. Der Komplex bleibt auf der κ³-Stufe. Aufgrund des Raumbedarfs des axialen Chlorido-Liganden kann der *rac*-prP₄-Ligand nicht vierfach an die Tetraisonitrilvorstufe gebunden werden.

4.2. Synthese von [Mo(O)X(prP₄)]⁺ (X = Cl, F, I, OMe)

Durch selektive Austauschreaktionen des Iodido-Liganden in Komplex **17** konnten weitere Molybdän-Oxido-Komplexe mit verschiedenen axialen Liganden X von Römer *et al.* synthetisiert werden.^[21] Die Reaktionsroute ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Ausgehend von dem Komplex [Mo(O)I(prP₄)]⁺ (**17**) konnten die Komplexe [Mo(O)(OMe)(prP₄)]⁺ (**34**) und [Mo(O)F(prP₄)]⁺ (**35**) hergestellt werden. Durch Chlorid-Abstraktion aus CH₂Cl₂ entstanden neben dem Fluorido-Komplex **35** im letzten Reaktionsschritt noch geringe Mengen des Chlorido-Komplexes **32**.^[21]

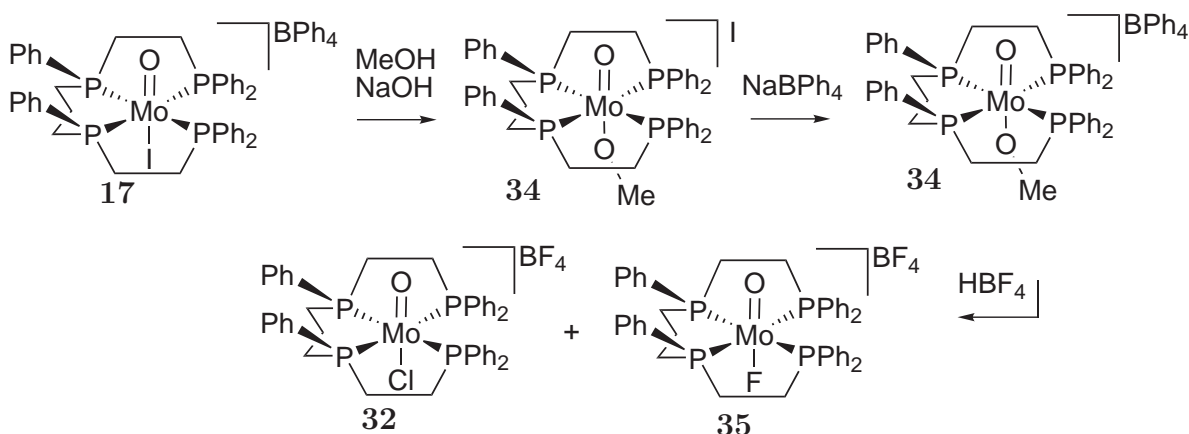


Abb. 4.2.: Syntheseroute nach Römer *et al.*^[16,21]

4.3. Vergleich der Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{OMe}$)

Vergleich der Kristallstrukturen

Die vier Komplexe **17**, **32**, **34** und **35** konnten durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert werden. Exemplarisch ist in Abbildung 4.4 die Struktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4)]^+$ (**32**) dargestellt.^[20] Eine Auflistung der Bindungswinkel α , β , γ und δ (Definition in Abb. 4.3) und Atomabstände sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Alle Komplexe enthalten die *meso*-Form des prP_4 -Liganden. Der Ligand ist so in der xy -Ebene koordiniert, dass beide Phenylgruppen der inneren P-Atome in Richtung des Oxido-Liganden orientiert sind. Wie in Abbildung 4.4 zu erkennen ist, bildet die Propylbrücke mit den beiden inneren P-Atomen und dem Mo-Atom insgesamt einen Sechsring. Es ergibt sich eine leicht verzerrte Sesselstruktur. Die mittlere CH_2 -Gruppe der Propylbrücke ist so orientiert, dass sie eine Spitze bildet, welche von dem axialen X-Liganden weg weist.

Die vier P-Atome spannen jeweils eine leicht in Richtung des Liganden X gekrümmte Ebene auf. Dies äußert sich in den $[\text{O}(1)\text{-Mo-P}(1\text{-}4)]$ -Winkeln (Winkel γ_{1-4}) mit Werten im Bereich von $95\text{-}102^\circ$. In dem Methoxo- und Iodido-Komplex ist der Winkel $[\text{O}(1)\text{-Mo-P}(1)]$ (Winkel γ_1) mit 90° und 92° etwas kleiner, was zu einer größeren Verzerrung der Tetraphos-Ebene führt. Die Bisswinkel α_4 zwischen den beiden terminalen P-Atomen nehmen in der Reihenfolge $\text{OMe} > \text{I} > \text{F} > \text{Cl}$ ab. Die Werte liegen zwischen 110° und 102° . Der Bisswinkel α_2 der inneren P-Atome liegt zwischen 87° und 90° , und nimmt in der Reihenfolge $\text{Cl} > \text{OMe} > \text{F} > \text{I}$ ab (Tab. 4.3 A). Die $[\text{O}(1)\text{-Mo-X}]$ -Winkel zwischen den axialen Liganden liegen für $\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$ und F nahe an 178° . Auffällig ist der mit 172.56° etwas stärker gebogene Winkel im Iodido-Komplex. Es scheint so, als ob der Iodido-Ligand etwas zu groß ist für den Raum, der durch die umklappende Propylbrücke gebildet wird. Hierdurch ergibt sich eine leichte Krümmung des $[\text{O}(1)\text{-Mo-I}]$ -Winkels.

Die Längen der Mo-P-Bindungen zu den inneren P-Atomen (2) und (3) variieren nur sehr gering, sie liegen alle im Bereich von $2.49\text{-}2.50 \text{ \AA}$. Die Bindungslängen zu den äußeren P-Atomen (1) und (4) sind im Bereich von $2.52\text{-}2.57 \text{ \AA}$. In der Tendenz sind die Bindungen zu den beiden terminalen P-Atomen (1) und (4) in dem Iodido- und Methoxo-Komplex etwas länger, als in dem Chlorido- bzw. Fluorido-Komplex. Die Bindungslänge zwischen dem zentralem Molybdän und dem Liganden X nimmt in der Reihenfolge $\text{I} > \text{Cl} > \text{F} > \text{OMe}$ ab, die Werte variieren von $2.95\text{-}1.98 \text{ \AA}$ (Tab. 4.3 B).

4. Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe mit dem prP₄-Liganden

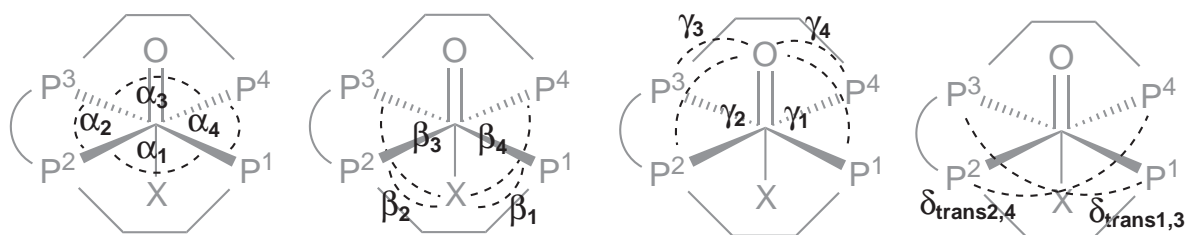


Abb. 4.3.: Bezeichnung der Bindungswinkel in den prP₄-Komplexen.

Tab. 4.1.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] (A), Bindungsabstände [Å] (B) sowie Abstände zwischen den Atomen [Å] (C) der Komplexe **17**, **32**, **34** und **35**. Zusätzlich wurden noch die Summe der v.-d.-W.-Radien der Phosphor-Atome und der entsprechenden Halogen-Atome angegeben (C).^[102]

		X = I (17)	X = Cl (32)	X = OMe (34)	X = F (35)	
A	α_1	80.25(2)	78.871(18)	80.30(2)	81.10(3)	
	α_2	87.69(2)	90.446(19)	89.02(2)	88.73(3)	
	α_3	78.27(2)	80.391(18)	78.40(2)	80.86(3)	
	α_4	108.51(2)	102.683(17)	110.05(2)	105.41(3)	
	β_1	80.264(15)	78.822(18)	87.04(5)	84.44(6)	
	β_2	80.594(16)	80.229(19)	82.16(5)	76.21(6)	
	β_3	84.104(17)	77.099(18)	84.42(5)	81.66(6)	
	β_4	80.844(16)	81.564(19)	82.77(5)	86.67(6)	
	γ_1	92.62(6)	101.60(5)	90.69(6)	97.10(8)	
	γ_2	100.47(6)	101.47(5)	97.99(6)	102.78(9)	
	γ_3	103.27(6)	102.67(5)	97.91(6)	96.65(8)	
	γ_4	99.53(6)	96.73(5)	97.52(6)	94.07(9)	
		$\delta_{trans1,3}$	161.59	154.99	167.14	164.41
		$\delta_{trans2,4}$	157.74	161.05	161.21	161.13
	$\varnothing \delta_{trans}$	159.67	158.02	164.18	162.77	
	O-Mo-X	172.56(6)	178.29(5)	177.67(8)	178.03(10)	
B	Mo-X	2.9526(3)	2.5162(5)	1.9845(19)	2.118(2)	
	Mo-O	1.6926(18)	1.6771(14)	1.7097(17)	1.690(2)	
	Mo-P1	2.5693(6)	2.5201(5)	2.5730(6)	2.5423(9)	
	Mo-P2	2.4960(6)	2.4898(6)	2.4944(6)	2.4906(9)	
	Mo-P3	2.4999(6)	2.4934(5)	2.4913(7)	2.4818(9)	
	Mo-P4	2.5357(6)	2.5432(5)	2.5543(7)	2.5652(10)	
C	Δ X-P1	3.5711(2)	3.1975(1)	3.1672(18)	3.1475(26)	
	Δ X-P4	3.5728(2)	3.3047(1)	3.0309(21)	3.2309(22)	
	Σ v.-d.-W.-R(P-X)	3.78	3.55	3.32	3.27	

4.3. Vergleich der Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{OMe}$)

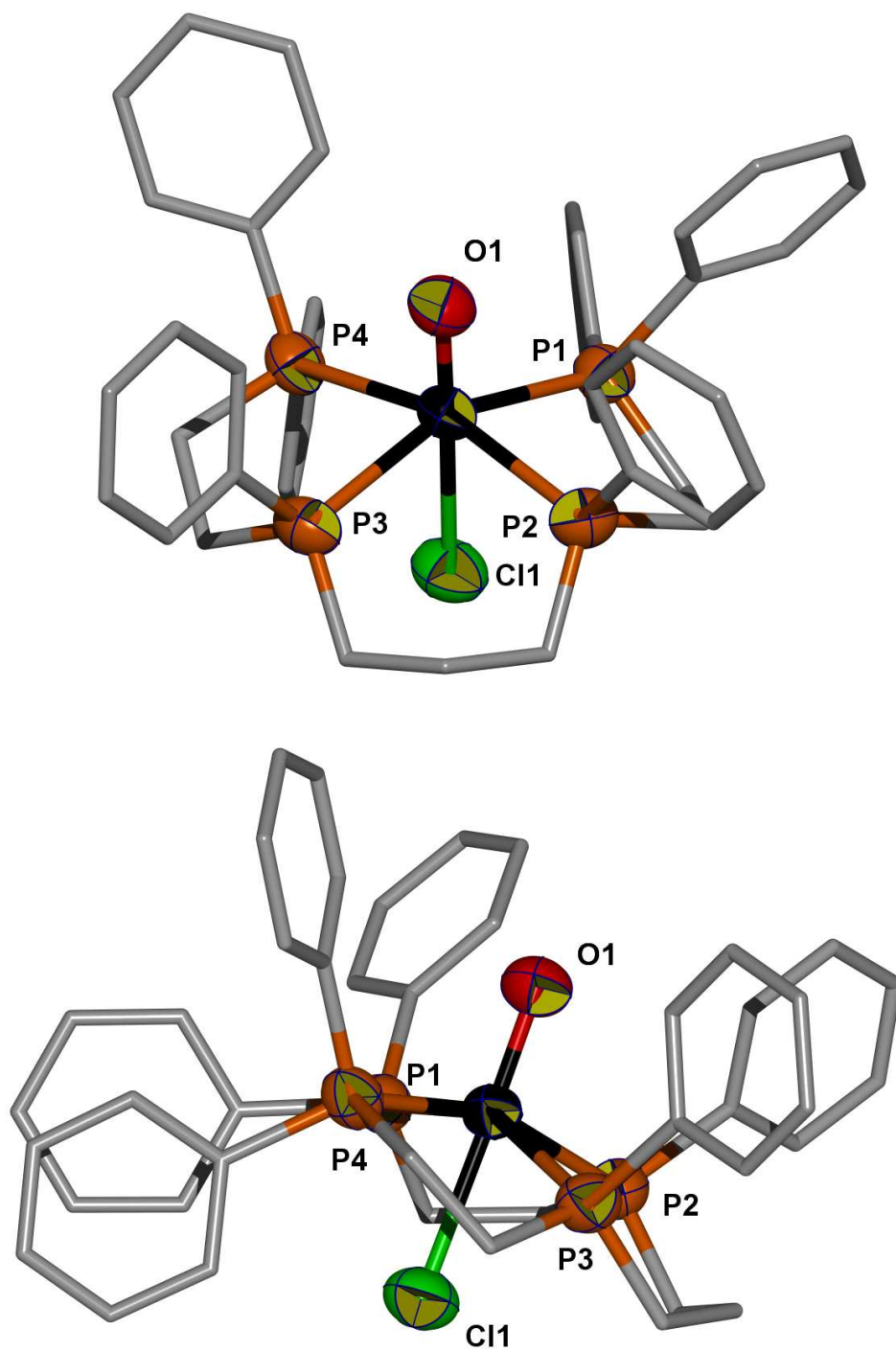


Abb. 4.4.: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4)]$ (32).^[20]

4. Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe mit dem prP₄-Liganden

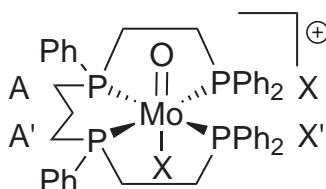
Vergleich der ³¹P-NMR-Spektren

Der Chlorido-Komplex **32**^[20] und der Iodido-Komplex **17**^[16] ergeben im ³¹P-NMR-Spektrum beide ein Signal mit AA'XX'-Muster. Das Signal des Fluorido-Komplexes **35** ist durch die weitere ¹⁹F-Kopplung zu einem AA'XX'M-Muster aufgespalten.^[21] Der Methoxo-Komplex **34** ergibt ebenfalls ein symmetrisches Signal, aus welchem die Kopplungskonstanten durch ein semiempirisches Verfahren bestimmt werden konnten.^[21] Alle Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Bei einer Betrachtung der Signalmittelpunkte $\delta_{Center} P_{AA'XX'}$ zeigt sich eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von den axialen Liganden X. Eine Ursache hierfür sind die unterschiedlichen π -Donoreigenschaften der axialen Liganden. Bendix und Bøgevig untersuchten ebenfalls diese Abhängigkeit in den Komplexen $[Mo(O)X(dppe)]^+$ (X = Cl, F, I, OMe).^[103] Die symmetrischen Komplexe ergeben jeweils Singulet-Signale in den ³¹P-NMR-Spektren.

Tab. 4.2.: Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J der ³¹P-NMR Spektren von **32**, **17**, **34** und **35**. Die Zuordnungen der P-Atome in den Komplexen $[Mo(O)X(prP_4)]^+$ ist in der unteren Abbildung angegeben.

	X = I (17)	X = Cl (32)	X = OMe (34)	X = F (35)
$\delta P_{AA'}$	45.98 ppm	49.03 ppm	41.01 ppm	45.54 ppm
$\delta P_{XX'}$	40.99 ppm	52.25 ppm	43.44 ppm	50.66 ppm
$\delta_{Center} P_{AA'XX'}$	43.49 ppm	50.64 ppm	42.23 ppm	48.10 ppm
$\Delta\delta P_{AA'}-P_{XX'}$	4.99 ppm	-3.22 ppm	-2.43 ppm	-5.12 ppm
$^{2/4}J_{AA'}$	-28.4 Hz	-27.5 Hz	-26.7 Hz	-27.2 Hz
$^2J_{XX'}$	-18.1 Hz	-18.5 Hz	-13.4 Hz	-18.2 Hz
$^2J_{AX'/A'X}$	108.6 Hz	123.8 Hz	215.2 Hz	151.8 Hz
$ ^{2/3}J_{AX'/A'X} $	4.9 Hz	4.9 Hz	5.5 Hz	6.5 Hz
$^2J_{AF'/A'F}$	-	-	-	-50.3 Hz
$^2J_{XF'/X'F}$	-	-	-	-53.7 Hz



4.3. Vergleich der Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{OMe}$)

In Abbildung 4.5 ist ein Vergleich der chemischen Verschiebungen δ dargestellt. Es zeigt sich eine unterschiedliche Reihenfolge der Komplexe. In den dppe-Komplexen nimmt die Abschirmung in der Reihenfolge $\text{X} = \text{Cl} < \text{F} < \text{OMe} < \text{I}$ zu, in den prP_4 -Komplexen hingegen in der Reihenfolge $\text{X} = \text{Cl} < \text{F} < \text{I} < \text{OMe}$. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf sterische Beeinflussungen der Komplexstrukturen durch den prP_4 -Liganden zurückzuführen, wodurch es zu veränderten Überlappungen der Orbitale kommen kann.

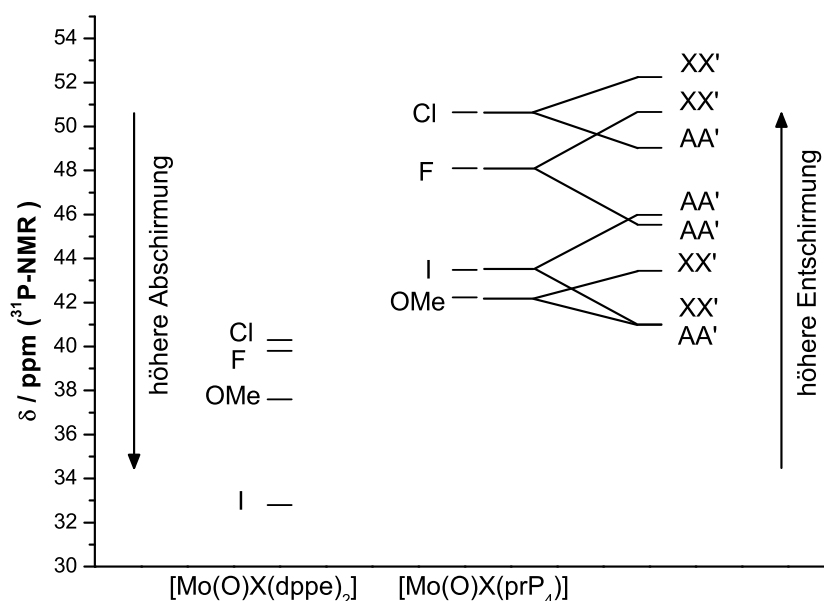


Abb. 4.5.: Vergleich der chemischen Verschiebung in den Komplexen $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{dppe})_2]^+$ [103] und $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{prP}_4)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{OMe}$). Für die prP_4 -Komplexe sind die Signalmittelpunkte sowie die Lage der einzelnen AA'- bzw. XX'-Halbspektren dargestellt.

Bei einer genaueren Betrachtung der chemischen Verschiebung der einzelnen AA'XX'-Halbspektren zeigt sich eine Unregelmäßigkeit. In allen prP_4 -Komplexen sind die äußeren P-Atome P_X und $\text{P}_{X'}$ stärker entschirmt als die inneren P-Atome P_A und $\text{P}_{A'}$. Dies trifft jedoch nicht auf den Iodido-Komplex zu.

Die inneren P-Atome P_A und $\text{P}_{A'}$ sollten durch die Alkylbrücken stärker abgeschirmt sein. Die Signale liegen somit bei niedrigeren ppm-Werten (Hochfeld). Im Gegensatz dazu sollten die äußeren P-Atome P_X und $\text{P}_{X'}$ durch die elektronenziehende Wirkung der Phenylgruppen stärker entschirmt sein, sodass diese zu höheren ppm-Werten (Tiefeld) verschoben sind. Die Differenz $\Delta P_{\text{AA}'} - P_{\text{XX}'}$ zwischen den beiden Halbspektren sollte somit immer einen negativen Wert ergeben. Dies trifft auf alle Komplexe zu, mit Ausnahme des Iodido-Komplexes **17**. In dem Spektrum des Iodido-Komplexes **17** liegt der XX'-Teil ungewöhnlich ins Hochfeld verschoben (40.99 ppm). Die XX'-Halbspektren der

4. Molybdän-Oxido-Halogenido-Komplexe mit dem prP_4 -Liganden

beiden anderen Halogenido-Komplexe liegen hingegen weiter im Tieffeld bei ca. 50 ppm.

Das XX' -Halbspektrum des Iodido-Komplexes **17** ist somit weniger entschirmt als erwartet. Die erhöhte Abschirmung der äußeren $\text{P}_{\text{XX}'}$ -Atome könnte auf eine donierende Wechselwirkung des Iodido-Liganden auf die P-Atome hindeuten. In Tabelle 4.1 (C) wurden die räumlichen Abstände der X-Liganden zu den terminalen P-Atomen ($\Delta \text{X-P1/P4}$) dargestellt. Es zeigt sich, dass im Vergleich zu den anderen Komplexen, die Abstände zwischen dem Iodido-Liganden und den terminalen P-Atomen besonders groß sind. Dies liegt vor allem an der großen Mo-I-Bindungslänge. Dennoch liegen die Abstände innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von einem P- und einem I-Atom ($\Sigma \text{v.d.W.-r(P-X)}$).^[102] Die Werte der räumlichen Abstände, zwischen dem axialen Liganden X und den terminalen P-Atomen, liegen in allen Komplexen innerhalb der van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome (Tab. 4.1) (C).^[102] Somit ist die Anomalie des ^{31}P -NMR-Spektrums von Komplex **17** nicht anhand der Atomabstände zu erklären.

Aufgrund der beschriebenen stärkeren Krümmung des [O-Mo-I]-Winkels, könnte es jedoch zu einer Veränderung der elektronischen Wechselwirkungen in dem Komplex kommen. Möglicherweise kann es durch eine Orbitalüberlappung zwischen dem π -Donororbital des Iodido-Liganden und dem konjugierten π -Systemen der in Richtung des Halogenido-Liganden weisenden terminalen Aromaten, zu einer höheren Abschirmung der $\text{P}_{\text{XX}'}$ -Atome kommen.

Korrelation der *trans*-Bindungswinkel mit den *trans*-Kopplungskonstanten

In Abbildung 4.6 sind die *trans*-Kopplungskonstanten $^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}$ mit den durchschnittlichen *trans*-Bindungswinkeln $\varnothing \delta_{\text{trans}}$ korreliert.

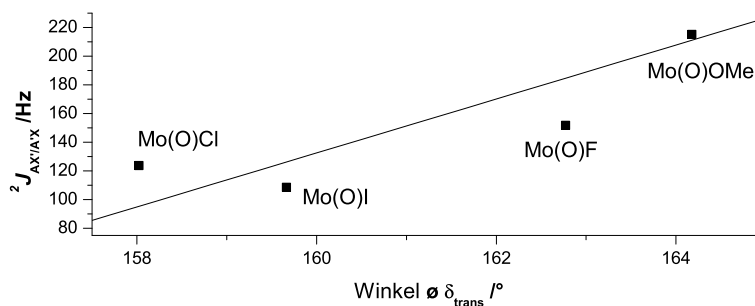


Abb. 4.6.: Korrelation der *trans*-Bindungswinkel mit den *trans*-Kopplungskonstanten der Mo(O)X -Komplexe.

Generell ist eine Abhängigkeit der *trans*-Kopplungskonstante von dem *trans*-Bindungswinkel zu erkennen. Die Werte sind jedoch stark gestreut, sodass der in Abb-

bildung 4.6 angegebene linearen Fit nur einer groben Näherung entspricht. Dennoch ist zu erkennen, dass mit einem größeren *trans*-Bindungswinkel auch der Wert der *trans*-Kopplungskonstante steigt. Die Werte des Iodido-Komplexes weichen jedoch von dieser Reihe ab. Für den Iodido-Komplex wird eine zu kleine Kopplungskonstante gefunden. Anhand des gemessenen Winkels δ_{trans} müsste eigentlich ein größerer Wert für die Kopplungskonstante ${}^2J_{AX'/A'X}$ erhalten werden.

4.4. Zusammenfassung und Diskussion

Da es bei der Koordination des linearen Tetraphos-Liganden prP_4 theoretisch zur Bildung von verschiedenen Isomeren kommen kann, ist die Auswahl der Komplexvorstufe von großer Bedeutung. Durch die Tatsache, dass es sich bei dem prP_4 -Liganden immer um ein Gemisch von zwei isomeren Formen handelt, werden die Anforderungen an die entsprechende Vorstufen weiter erhöht.

Die beiden Komplexvorstufen $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{CNMe})_4]$ (**31**) und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**30**) erfüllen diese Bedingungen.^[16,20] Durch den unterschiedlichen Raumbedarf des Oxido- und des Iodido bzw. Chlorido-Liganden auf der z-Achse kann selektiv nur die *meso*-Form des prP_4 -Liganden vierfach an das Molybdänzentrum koordiniert werden. Der Ligand ist dabei so orientiert, dass die beiden Phenylgruppen der inneren Phosphine zum kleineren Oxido-Liganden weisen. Somit ermöglichen diese Vorstufen die Isolation eines gewünschten Koordinationsisomers.^[16,20]

Durch eine selektive Substitution des Iodido-Liganden gegen die Liganden $X = \text{OMe}$ und F konnten verschiedene Derivate des prP_4 -Komplexes hergestellt werden.

Die strukturellen Eigenschaften der vier Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})X(\text{prP}_4)]$ ($X = \text{I}, \text{Cl}, \text{OMe}, \text{F}$) **17**, **32**, **34** und **35** wurden verglichen und diskutiert. Hierbei wird vor allem die Abhängigkeit der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von den unterschiedlichen axialen Liganden X und den unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der Komplexe betrachtet.

In einem Vergleich der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigte sich eine ungewöhnliche Verschiebung der Signale für den Iodido-Komplex. Es wurde versucht durch eine Korrelation der Strukturdaten mit den ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Ursache für diese beobachtete Anomalie zu identifizieren. Wichtige Anhaltspunkte hierzu wurden diskutiert und interpretiert.

Teil II:
Komplexe mit tripodalen
Phosphinliganden

5. Tripodale Phosphinliganden

5.1. Tripodliganden in der Stickstofffixierung

Für eine Verbesserung des Chatt-Systems ist die Etablierung einer stabilen Pentaphosphinumgebung wünschenswert. In einem solchen Pentaphosph-System können durch Absättigung der *trans*-Position zum N₂-Liganden irreversible, den Katalysator zerstörende Nebenreaktionen verhindert werden.

Krahmer *et al.* konnten erstmalig einen Tripodliganden Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (tdppme) für die Synthese eines Monodistickstoffkomplexes mit Pentaphosphinumgebung einsetzen. Die Synthese gelang durch die Reduktion der Tripodvorstufe [MoBr₃(tdppme)] (**36**) mit Natriumamalgam unter N₂-Atmosphäre zusammen mit den Coliganden dppm oder dmpm. Es wurden die beiden Monostickstoffkomplexe [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**24**) und [Mo(N₂)(tdppme)(dppm)] (**25**) erhalten.^[19,98] Komplex **24** zeigte aufgrund der elektronendonierenden Eigenschaften der Alkylphosphine des dmpm eine höhere Aktivierung des N₂-Liganden.

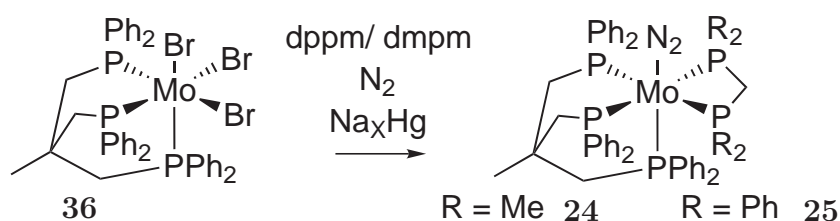


Abb. 5.1.: Synthese von Mono(distickstoff)komplexen mit tdppme.

Der gleiche Effekt auf die Aktivierung des N₂-Liganden wird von einer Substitution der Arylphosphin-Donorgruppen durch Alkylphosphin-Donorgruppen im Tripodliganden erwartet. Zusätzlich ist es hierdurch theoretisch möglich die *trans*-Position zu N₂ durch ein Alkylphosphin zu besetzen. Ausgehend von diesem Konzept wurden in dieser Arbeit Tripodliganden entwickelt, in denen die Arylphosphine in Tripodliganden schrittweise durch ein, zwei oder drei Alkylphosphin-Donorgruppen ausgetauscht wurden. Hierbei

5. Tripodale Phosphinliganden

konnten verschiedene Tripodliganden basierend auf Neopentyl- oder Isobutyl-Grundgerüsten hergestellt werden.

5.2. Literaturbekannte Synthesewege für Tripodliganden

Das Grundgerüst von Tripodliganden basiert meist auf der Neopentyl- oder der Isobutyl-Struktur. In der Isobutyl-Struktur ist an dem zentralen, apikalem C-Atom ein Proton anstatt einer Methylgruppe vorhanden. Das zentrale Atom kann auch ein Heteroatom wie Silizium, Bor oder Phosphor sein.

Unter den Neopentyl-Tripodliganden mit drei gleichen Donorgruppen gilt 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (tdppme) als der „Standard-Tripod“, welcher in der Koordinationschemie vielfältige Anwendung gefunden hat.^[19,104–108] Zahlreiche Varianten mit drei gleichen aromatischen Phosphin-Donorgruppen PR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, 3-Tolyl, 4-Tolyl, Dibenzophosphoyl (DBP)) sind bekannt.^[109,110] Des Weiteren gibt es den Neopentyl-Tripodliganden 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan (tdmpme) mit drei PMe_2 -Donorgruppen, welcher in der Literatur auch als tdmme bezeichnet wird.^[110–112]

An Tripodliganden, die auf einem zentralen Heteroatom basieren, ist der auf Silizium basierende Ligand $\text{Me-Si}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (**37**) zu nennen.^[113,114] Des Weiteren gibt es die von Peters *et al.* etablierten, auf einem zentralen Bor-Atom basierenden, Liganden $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**38**), ^iPr (**39**)) (Abb. 5.2).^[115–117]

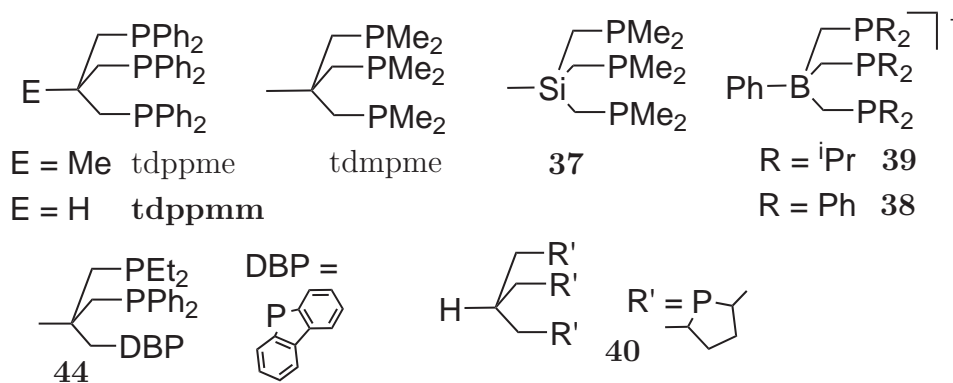


Abb. 5.2.: Literaturbekannte Tripodliganden.

Von Friesen *et al.* wurden Tripodliganden hergestellt, in denen die „Ellenbogen“ CH_2 -Gruppen durch SiMe_2 -Gruppen ersetzt wurden. Auf diese Weise konnten Si-haltige Neopentyl- und Isobutyliganden mit drei PPh_2 - oder drei PEt_2 -Donorgruppen hergestellt werden.^[118]

5.2. Literaturbekannte Synthesewege für Tripodliganden

Auf Basis des Isobutylgerüsts sind bislang nur Tripodliganden mit drei gleichen Donorgruppen bekannt. Dieses sind der Ligand **40** mit drei zyklischen 2,5-(Dimethyl)-phospholan-Donorgruppen, sowie Tris(diphenylphosphinomethyl)methan (**tdppmm**), welches im Verlauf dieser Arbeit ebenfalls hergestellt wurde.^[119,120]

Es wurden in den vergangenen Jahren, vor allem von den Arbeitsgruppen um Huttner *et al.* und Liu *et al.* zahlreiche Synthesemethoden entwickelt, um zwei oder drei verschiedene Donorgruppen an das Neopentyl-Tripodgerüst zu binden.^[121–124] Eine entscheidende Rolle spielen hierbei das aus 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (**41**) gewonnene 3-(Hydroxymethyl)-3-methyloxetan (**42**) bzw. das mit Mesylchlorid aktivierte 3-(Methylsulfonyloxymethyl)-3-methyloxetan (**43**) (Abb. 5.3).^[122,125–127]

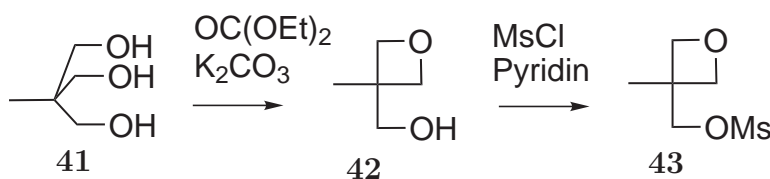


Abb. 5.3.: Synthese von 3-(Methylsulfonyloxymethyl)-3-methyloxetan nach Huttner.^[122,126,127]

Zum einen ergeben sich aus der Reaktivität des mesylierten Oxetans **43** die Möglichkeiten, in einzelnen Reaktionsschritten Tripodliganden mit unterschiedlichen Diarylphosphinen herzustellen (Abb. 5.4 Route A).^[122] Zum anderen ist es möglich, verschiedene labile Abgangsgruppen in den Tripod einzuführen, welche unter entsprechenden Bedingungen selektiv substituiert werden können (Abb. 5.4 Route B).^[127] Durch diese aufwändigen Syntheserouten konnten Tripods mit gemischten, hauptsächlich aromatischen Phosphin-Donorgruppen wie PR₂ (R = Phenyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, DBP, 3,5-Xylyl) sowie mit anderen Donorgruppen wie -OH, -OMe, -SH oder Aminogruppen hergestellt werden.^[123,128,129]

Für die Herstellung von gemischten Tripodliganden mit Alkylphosphin-Endgruppen findet sich nur ein Beispiel in der Literatur. Durch die Syntheseroute B in Abbildung 5.4 konnte von Heidel *et al.* im letzten Reaktionsschritt eine Diethylphosphin-Gruppe eingeführt werden, wodurch Tripod **44** hergestellt wurde.^[130]

Eine weitere Möglichkeit Neopentyltripods mit Diarylphosphin-Donorgruppen aufzubauen geht von 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan (**45**) aus. Nach Muth *et al.* kann durch die Zugabe von ein bis drei Äquivalenten HPAR₂ (Ar = Phenyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 4-tert-Butylphenyl, 1-Naphthyl) in Gegenwart von KOH in DMSO aus **45** selektiv der einfach, zweifach oder dreifach substituierte Tripodligand synthetisiert werden.^[109] Die aufeinander

5. Tripodale Phosphinliganden

der folgende Zugabe von äquimolaren Mengen HPar_2 in einzelnen Schritten ermöglicht auch hier den Aufbau von Tripods mit gemischten Donorgruppen (Abb. 5.4 Route C).

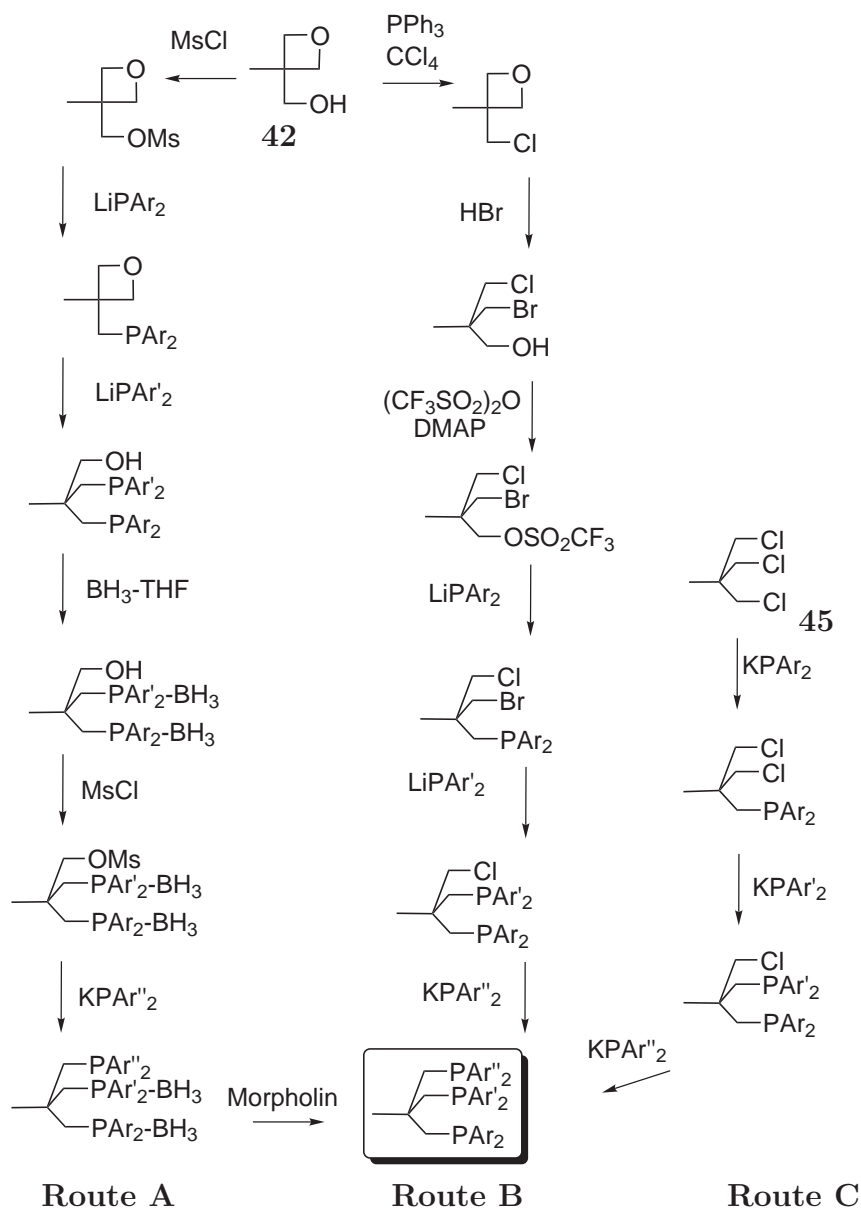


Abb. 5.4.: Syntheserouten für Tripods mit bis zu drei unterschiedlichen Donorgruppen nach Seitz (A)^[122], nach Heidel (B)^[127] und nach Muth (C)^[109].

5.3. Literaturbekannte Komplexverbindungen mit Tripodliganden

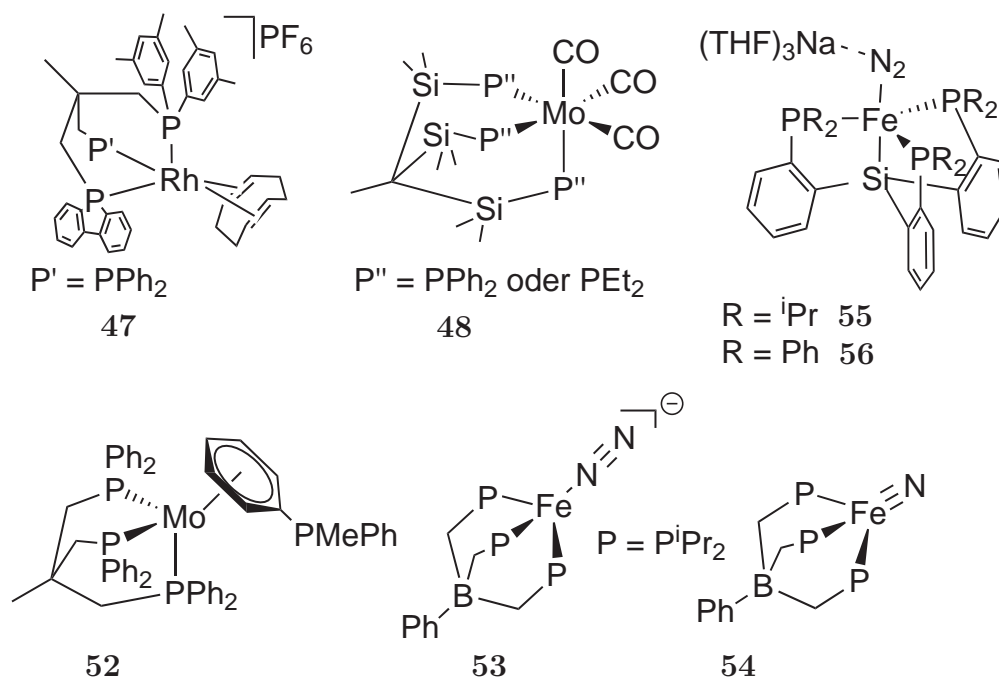


Abb. 5.5.: Literaturbekannte Komplexe mit Tripodliganden.

Tripodliganden finden zahlreiche Anwendungen in der Koordinationschemie.^[106] Die gemischten Tripodliganden, welche von Huttner *et al.* nach den in Abbildung 5.4 dargestellten Syntheserouten hergestellt wurden, konnten zu zahlreichen Komplexverbindungen umgesetzt werden. Hierbei wurden vor allem Molybdän-, Eisen- und Rhodiumkomplexe wie $[Mo(tripod)(CO)_3]$, $[Fe(tripod)(NCMe)_3]BPh_4$ oder $[Rh(tripod)(COD)]PF_6$ (COD = Cyclooctadien) hergestellt.^[109,127,130]

Mit Tripod-Rhodiumkomplexen wurden Versuche zur katalytischen Hydrierung von Alkenen unternommen. Hierbei erwies sich der Tripodkomplex $[RhH(tdppme)(C_2H_4)]$ (**46**) als sehr reaktiver Katalysator.^[131] Auch Tripodliganden mit gemischten Arylphosphin-Donorgruppen wie z. B. in Komplex **47** zeigten katalytische Aktivität (Abb. 5.5).^[132]

Mo(0)-Tricarbonylkomplexe spielen für die Charakterisierung von Tripodliganden eine wichtige Rolle. Der elektronische Einfluss der Tripodliganden auf den Komplex kann gut anhand der Schwingungsspektren der Carbonylliganden beobachtet werden. So wurden z. B. die Tripodliganden mit $SiMe_2$ -Ellenbogen von Friesen *et al.* zu Molybdän-Carbonylkomplexe wie z. B. Komplex **48** umgesetzt (Abb. 5.5).^[118] Dilsky *et al.* konnten mit dem

5. Tripodale Phosphinliganden

symmetrischen Tripodliganden tdppme den Carbonylkomplex $[\text{Mo}(\text{tdppme})(\text{CO})_3]$ (**49**) herstellen.^[108]

Ausgehend von **49** konnten durch Zugabe von Iod oder Brom, in einer oxidativen Decarbonylierung, die Komplexe $[\text{MoX}_3(\text{tdppme})]$ ($\text{X} = \text{I}$: (**50**), $\text{X} = \text{Br}$: (**36**)) hergestellt werden.^[108] Krahmer *et al.* konnte hingegen **36** durch direkte Reaktion mit $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ herstellen. Auf ähnlichem Wege wurde zuvor schon $[\text{MoCl}_3(\text{tdppme})]$ (**51**) von Walter *et al.* hergestellt.^[133]

Wie bereits beschrieben, konnte Krahmer *et al.* durch Reduktion von **36** die ersten Stickstoffkomplexe **24** und **25** mit einem facial koordiniertem Tripodliganden herstellen (Abb. 5.1). Die direkte Umsetzung von tdppme in einer Eintopfreaktion mit MoCl_5 , PMePh_2 und dem Reduktionsmittel Magnesium führte nicht zu einem N_2 -Komplex. Ning *et al.* berichteten, dass stets der Komplex **52** mit einem η^6 -koordiniertem Phenylring vom Coliganden PMePh_2 gebildet wird.^[134]

Peters *et al.* konnten Eisen-, Cobalt- und Nickelkomplexe mit dem anionischen Tripodliganden $[(\text{Ph}-\text{B}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3)]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{}^i\text{Pr}$) herstellen.^[116,117,135,136] Besonders interessant sind hier die Eisenkomplexe mit Distickstoff- oder Nitridoligand **53** und **54** (Abb. 5.5).

Weitere trigonal-bipyramidale Eisen(distickstoff)komplexe von Peters *et al.* basieren auf Si-haltigen $\text{H}(\text{SiP}_3^{\text{X}})$ -Liganden mit $\text{X} = \text{}^i\text{Pr}_2$ - (**55**) oder $\text{X} = \text{Ph}_2$ -Donorgruppen (**56**) (Abb. 5.5). Die Metallzentren werden zusätzlich zu den drei Phosphindonorgruppen durch das zentrale Si-Atom des Liganden koordiniert. An den N_2 -Liganden ist zusätzlich Na^+ koordiniert, wodurch die Aktivierung stark erhöht wird.

6. Synthese von Tripodliganden mit Dialkyl-/Diarylphosphin-Donorgruppen

In den folgenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit untersuchten Synthesewege zur Herstellung von tripodalen Liganden mit verschiedenen Phosphor-Donorgruppen oder drei gleichen Donorgruppen beschrieben. Die Synthesestrategien sind in zwei Kategorien einzuteilen: In den zuerst beschriebenen Strategien wird ein Tripodgerüst mit Arylphosphingruppen aufgebaut, und anschließend wird ein Alkylphosphin in den Tripod eingebracht. Die später beschriebenen Strategien gehen den umgekehrten Weg: Zunächst wird eine oder mehrere Alkylphosphingruppen in das Grundgerüst eingebracht, und dann wird der Tripodligand mit Arylphosphinen abgesättigt.

6.1. Substitution mit Alkylphosphinen im letzten Reaktionsschritt

6.1.1. Synthese und Substitution der Neopentylvorstufe $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**57**)

Als Grundlage für einen tripodalen Liganden mit gemischten Phosphin-Donorgruppen wurde zunächst 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan (**45**) verwendet. Nach Muth *et al.* konnte durch die Zugabe von zwei Äquivalenten HPPH_2 , in Gegenwart von KOH als Base in DMSO , **45** zu 1-(Chloromethyl)-1,1-(bis(diphenylphosphinomethyl))ethan (**57**) umgesetzt werden (Abb. 6.1).^[109] Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt. Zunächst wurde hier nach der Literaturvorschrift mit einer Schutzgassäule gearbeitet.^[109] Diese wurde mit getrocknetem und entgastem Kieselgel in der Glovebox vorbereitet und anschließend mit dem entsprechenden entgasten Lösungsmittelgemisch

6. Synthese von Tripodliganden mit Dialkyl-/Diarylphosphin-Donorgruppen

aufgeschüttet. Nach mehreren Versuchen zeigte sich jedoch, dass die alkylierten Diphenylphosphingruppen an der Atmosphäre längere Zeit stabil sind, womit bei der Aufreinigung auf die Schutzatmosphäre und Vorbehandlung des Kieselgels verzichtet werden konnte.

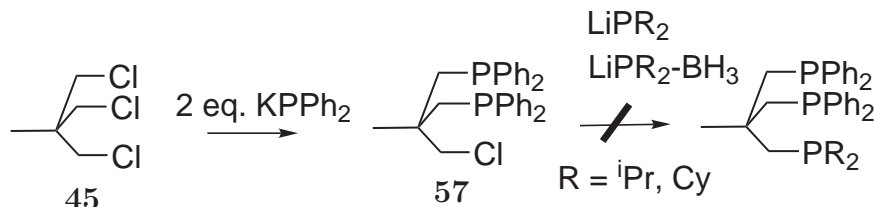


Abb. 6.1.: Synthese ausgehend von 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan (**45**).

Die Substitution der verbliebenen Chloromethylgruppe an **57** sollte zu dem gewünschten Produkt mit einer zusätzlichen Dialkylphosphin-Donorgruppe führen. Die Reaktion wurde mit dem Alkylphosphin Dicyclohexylphosphin HPCy_2 bzw. dem borangeschützten Phosphin $\text{HPCy}_2\text{-BH}_3$ sowie mit Diisopropylphosphin HP^iPr_2 und dem entsprechenden borangeschützten Phosphin $\text{HP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ durchgeführt.^[137-140] Hierbei wirkt das Boran nicht nur als Schutzgruppe, sondern ebenfalls als aktivierendes Reagenz. Vom Phosphin kann Elektronendichte auf das Boran übertragen werden, wodurch die Deprotonierung des Phosphins erleichtert wird, da die negative Ladung besser kompensiert werden kann. Zunächst wurde die Alkylphosphinlösung auf -78°C abgekühlt, mit $n\text{-BuLi}$ deprotoniert und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Anschließend wurde das lithiierte Phosphid bei -78°C , 0°C oder Raumtemperatur zu einer Lösung von **57** getropft. Alle Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten, dreifach substituierten Produkt, sondern stets zu einem Gemisch der Edukte.

NMR-Spektroskopie

Die nicht erfolgte Substitution der Cl-Abgangsgruppe in Verbindung **57** kann sehr einfach im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt werden. Abbildung 6.2 zeigt exemplarisch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**57**) mit $\text{LiPCy}_2\text{-BH}_3$.

Das Signal bei 3.71 ppm (Integral 1.82 Protonen) entspricht der CH_2Cl -Gruppe, bei einer erfolgreichen Substitution müsste dieses Signal stark zu kleineren ppm-Werten (Hochfeld) verschoben sein. Bei allen Substitutionsversuchen konnte das Signal jedoch weiterhin beobachtet werden. Außerdem befinden sich bei 4.3 ppm und 3.4 ppm stark aufgespaltene Signale ($J = 340.7 \text{ Hz}$), welche dem am Phosphor gebundenen Proton des freien $\text{HPCy}_2\text{-BH}_3$ entsprechen. Die übrigen Signale in Abbildung 6.2 können wie

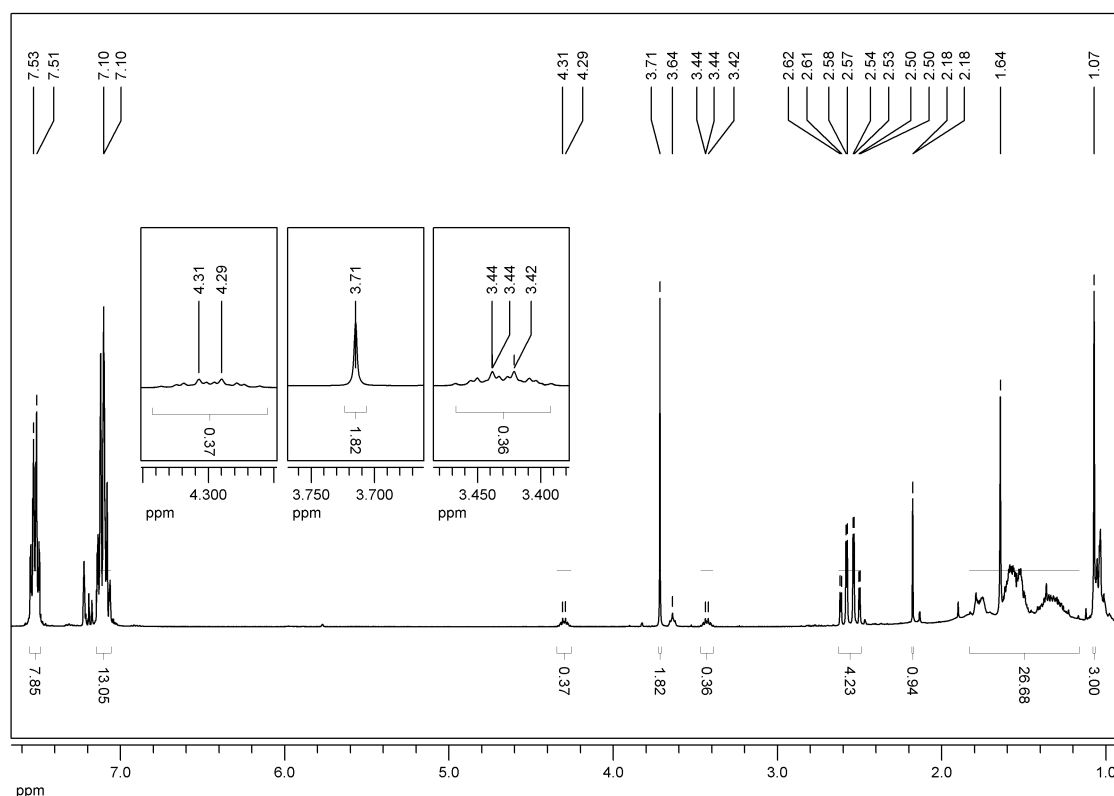


Abb. 6.2.: $^1\text{H-NMR}$ des Reaktionsproduktes von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**57**) mit $\text{LiPCy}_2\text{-BH}_3$.

folgt zugeordnet werden: Im Bereich von 7.53-7.10 ppm (m, 20 H) befinden sich die aromatische Protonen, die Signale von 2.62-2.25 ppm (dd, 4H) entsprechen den beiden CH_2PPh_2 -Gruppen, das Signal bei 1.07 entspricht der CH_3 -Gruppe. Im Bereich von 1.80-1.20 ppm befinden sich stark aufgespaltene Signale, welche den Cyclohexylgruppen zugeordnet werden können. Im Bereich unter 1 ppm befinden sich die breiten Signale der BH_3 -Gruppen. Es kann also von einer Mischung der beiden Edukte ausgegangen werden, eine Substitution ist nicht erfolgt.

6.1.2. Synthese und Substitution der Neopentylvorstufe $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{OH})$ (**58**)

Als eine weitere Möglichkeit für die selektive Substitution an einem Neopentylliganden wurde eine von Seitz *et al.* entwickelte Synthesestrategie verfolgt (Seite 46 Route A).^[122]

Hierfür wurde das Oxetanderivat **43** mit zwei Äquivalenten LiPPh_2 zu 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(hydroxymethyl)ethan (**58**) umgesetzt. Bevor die verbliebene Hydroxygruppe substituiert werden kann, muss diese aktiviert werden. Da jedoch die

6. Synthese von Tripodliganden mit Dialkyl-/Diarylphosphin-Donorgruppen

vorhandenen PPh_2 -Gruppen ebenfalls als Nucleophil reagieren können, ist es vor der Aktivierung nötig diese zu schützen. Andernfalls kann es zu unerwünschten Nebenprodukten mit quartären Phosphinen kommen.^[122] Durch die Reaktion von **58** mit $\text{BH}_3\text{-THF}$ zur Vorstufe **59** konnten die entsprechenden freien Elektronenpaare an den Phosphinen durch Borangruppen abgesättigt werden. Im nächsten Reaktionsschritt ergab eine Aktivierung mit Mesylchlorid die Tripodvorstufe **60**. Aufgrund der Empfindlichkeit der Mesylgruppe von **60** konnte diese Stufe nicht säulenchromatographisch gereinigt werden. Andernfalls wurde nach der Aufreinigung stets das Edukt **59** zurückerhalten.

In der nachfolgenden Reaktion wurde **60** mit $\text{LiPCy}_2\text{-BH}_3$ umgesetzt. Die Substitution der Mesyl-Gruppe verlief jedoch nicht erfolgreich. Es wurde erneut ein Eduktgemisch erhalten, eine Substitution durch das Phosphid fand nicht statt. Zahlreiche Signale im ^{31}P -NMR Spektrum lassen auf eine Zersetzung der Phosphine schließen.

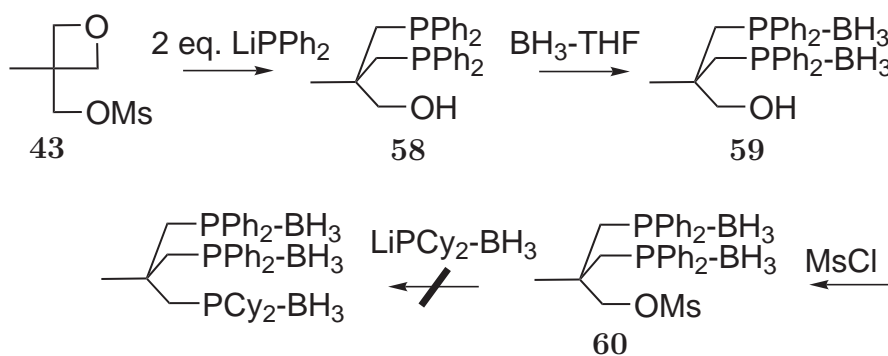


Abb. 6.3.: Syntheseroute ausgehend vom Oxetan **43**.

6.1.3. Synthese und Substitution der Isobutylvorstufe $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**61**)

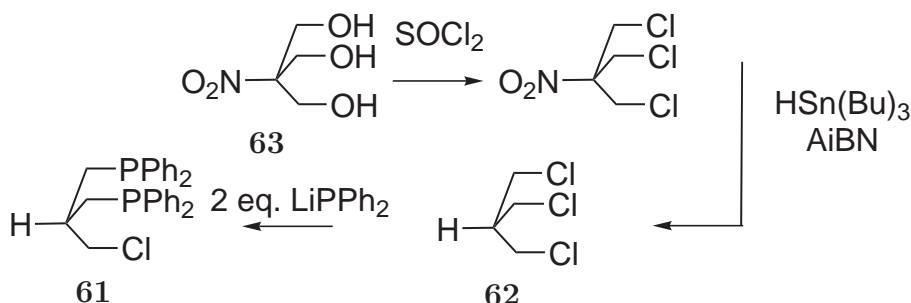


Abb. 6.4.: Synthese der Isobutylvorstufe mit zwei Diphenylphosphingruppen **61**.

6.1. Substitution mit Alkylphosphinen im letzten Reaktionsschritt

Als dritte Tripodvorstufe wurde $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**61**) (1,1-(Bis(diphenylphosphinomethyl))-1-(chloromethyl)methan) ausgewählt. Aufgrund des flexibleren Isobutylgrundgerüsts wurde für diese Vorstufe eine bessere Zugänglichkeit zur Substitution durch Alkylphosphide vermutet.^[120] Zunächst wurde Tris(chloromethyl)methan $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**62**) in zwei Reaktionsschritten nach einer Vorschrift von Latour *et al.* aus $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (**63**) hergestellt.^[141,142] Ähnlich wie in der Reaktionsroute von Muth *et al.* konnte durch die Zugabe von zwei Äquivalenten LiPPh_2 und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung das Produkt $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**61**) gewonnen werden.^[109]

Die Substitution der verbliebenen Chloromethylgruppe wurde mit LiPCy_2 in THF erreicht, wodurch der Tripod $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (**64**) (HP_3Cy) hergestellt wurde. Die optimalen experimentellen Bedingungen zur Herstellung von **64** konnten jedoch nicht gefunden werden, weshalb die Synthese nur in wenigen Fällen gelang. Die Substitution durch LiP^iPr_2 und $\text{LiP}^i\text{Pr}_2-\text{BH}_3$ gelang nicht.

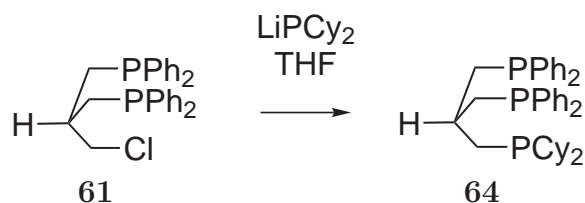


Abb. 6.5.: Synthese des Isobutyltripods HP_3Cy (**64**).

NMR-Spektroskopie

Die erfolgreiche Substitution kann im ^1H -NMR Spektrum (Abb. 6.6) beobachtet werden. Das Signal der Chloromethylgruppe wird durch die Substitution mit dem Phosphin ins Hochfeld verschoben. In der linken Vergrößerungen ist bei 3.85 ppm ein Dublett mit sehr geringer Intensität zu erkennen, welches den restlichen Protonen der Chloromethylgruppe entspricht. Die rechte Vergrößerung zeigt ein dd-Signal welches den beiden Protonen der neu gebildeten Phosphinomethylgruppe entspricht. Unter dem Signal liegt noch das Signal der C-H-Gruppe des Isobutylgerüsts, weshalb das Integral drei Protonen entspricht. Die Zuordnung der weiteren Signale findet sich im Kapitel Experimenteller Teil (Seite 144).

laren Menge Phosphid zunächst nur eine Chloromethylgruppe substituiert.^[109] Im Unterschied zu den literaturbekannten Reaktionsbedingungen wurde anstelle von KOH/ DMSO mit *n*-BuLi/ THF gearbeitet, was für die praktische Arbeit eine erhebliche Erleichterung darstellt. Durch Zugabe von einem Äquivalent $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung konnte die Vorstufe 1,1-(Bis(chloromethyl))-1-(diisopropylphosphinoboranmethyl)ethan (**65**) gewonnen werden. Die Reaktion führte selektiv nur zu dem einfach substituierten Produkt, was auf den großen sterischen Anspruch des borangeschützten Diisopropylphosphins zurückzuführen ist. Die Reaktion von **45** mit zwei Äquivalenten $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ führte entsprechend ebenfalls nur zu dem einfach substituierten Liganden **65**. Für die chromatographische Aufreinigung ist die Verwendung der Boranschutzgruppen notwendig, aufgrund des sterischen Anspruchs des borangeschützten Phosphins kann dieser Reaktionsweg nur zu Tripodliganden mit einer P^iPr_2 -Gruppe führen.

Im nächsten Reaktionsschritt konnte **65** mit zwei Äquivalenten LiPPh_2 umgesetzt werden. Nach erneuter säulenchromatographischer Aufreinigung konnte Ligandenvorstufe **66** gewonnen werden. Da das Diisopropylphosphin nucleophiler als die neu eingeführten aromatischen Phosphine ist, kommt es zu keiner Verlagerung der Boranschutzgruppen auf die aromatischen Phosphine.

Die Entschützung des Alkylphosphins gelang durch Rühren der Substanz in Morpholin bei 100°C. Zur vollständigen Entfernung der Borangruppe von dem Alkylphosphin sind längere Reaktionszeiten nötig als zur Entschützung von aromatischen Phosphinen, was ebenfalls auf die erhöhte Nucleophilie zurückzuführen ist. Der Reaktionsverlauf konnte mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden, wobei die charakteristische BH-Schwingung im Bereich von 2408-2340 cm^{-1} verschwindet. Das entstandene Morpholin-Boran Addukt wurde anschließend i. Vak. mit dem überschüssigem Morpholin entfernt. Nach zusätzlichem Waschen mit kochendem Methanol konnte 1,1-(Bis(diisopropylphosphinomethyl))-1-(diphenylphosphinomethyl)ethan (**trpd-1**) als Feststoff gewonnen werden.

6.2.2. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh})_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ (**trpd-2**)

Ein ähnliches Reaktionskonzept konnte für die Herstellung von **trpd-2** verfolgt werden. Dieser Ligand ist basierend auf dem Isobutylgrundgerüst mit zwei P^iPr_2 - und einer PPh_2 -Gruppe invers zu **trpd-1** aufgebaut. Zunächst konnte durch die Zugabe von zwei Äquivalenten $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ zu **62** 1-(Chloromethyl)-1,1-(bis(diisopropylphosphinoboranmethyl))methan (**67**) gewonnen werden. Die zweifache Substitution mit dem großen Diisopropylphosphinoboran wird hier durch das flexiblere Grundgerüst möglich.

6. Synthese von Tripodliganden mit Dialkyl-/Diarylphosphin-Donorgruppen

Die anschließende Funktionalisierung der Chloromethylgruppe mit LiP^iPr_2 ergab den geschützten Liganden **68**. Nach Entschützung durch Morpholin konnte $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2^i\text{Pr}_2)_2$ (**trpd-2**) gewonnen werden.

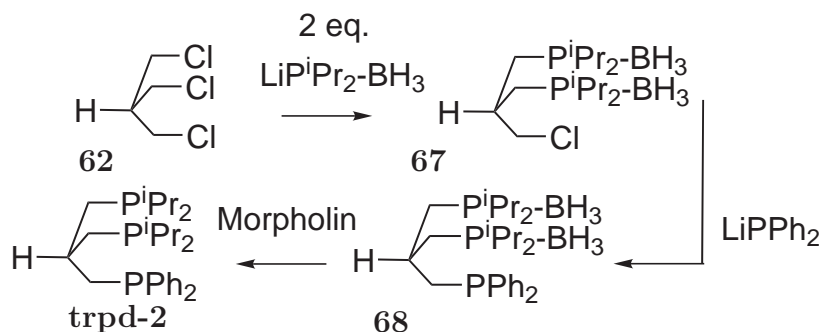


Abb. 6.8.: Synthese des Isobutyltripods $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2^i\text{Pr}_2)_2$ (**trpd-2**).

6.2.3. Synthese von $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3$ (**trpd-3**) und $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (**tdppmm**)

Ausgehend von **62** konnten zwei weitere Tripodliganden synthetisiert werden. Die Reaktion mit drei Äquivalenten LiP^iPr_2 oder LiPPh_2 führte zu den symmetrischen Tripodliganden 1,1,1-Tris(diisopropylphosphinomethyl)methan (**trpd-3**) und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)methan (**tdppmm**). Mit Ligand **trpd-3** konnte ein neuartiger Isobutyl-Tripodligand mit drei Diisopropylphosphin-Gruppen hergestellt werden. Ligand **tdppmm** wurde bereits von Janssen *et al.* dargestellt, des Weiteren konnten geringe Mengen bei der Herstellung von $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**61**) isoliert werden.^[119]

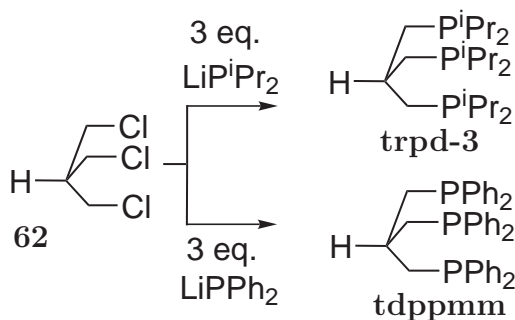


Abb. 6.9.: Synthese der Isobutyltripods **trpd-3** und **tdppmm**.

6.3. Diskussion

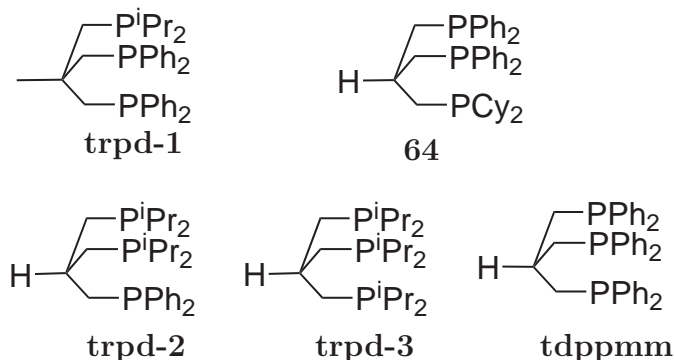


Abb. 6.10.: Übersicht über alle synthetisierten Tripodliganden in dieser Arbeit.

Substitution mit Alkylphosphinen im letzten Reaktionsschritt

Die Substitution des dritten Tripodarms an den Neopentylvorstufen **57** und **60** mit einem der Alkylphosphine war nicht erfolgreich. Die Substitutionsversuche wurden mit HP^iPr_2 oder HPCy_2 beziehungsweise mit den entsprechenden borangeschützten Phosphinen durchgeführt.

Als Ursache hierfür spielen verschiedene Faktoren zusammen. Zum einen hat der sterische Anspruch der Reagenzien einen starken Einfluss auf die Reaktionen. Das bereits zweifach substituierte Neopentyltripod-Grundgerüst von **57** und **60** ist starr und wenig flexibel, wodurch die Substitution der verbliebenen Chloromethylgruppe mit ebenfalls sterisch anspruchsvollen Alkylphosphinen verhindert wird. Allgemein ist bekannt, dass die nucleophile Substitution in Neopentylderivaten mit Substituenten am β -Kohlenstoffatom sehr viel langsamer verläuft als in Reagenzien ohne Substituenten am β -Kohlenstoffatom.^[143]



Abb. 6.11.: Schematische Darstellung des Tolman-Kegelwinkels Θ und einige Beispielwerte.^[144]

6. Synthese von Tripodliganden mit Dialkyl-/Diarylphosphin-Donorgruppen

Der größere sterische Anspruch der beiden Alkylphosphine im Vergleich zu Diphenylphosphin zeigt sich in den Tolman-Kegelwinkeln der entsprechenden Trialkyl- Triarylphosphine. Diese liegen für PCy_3 bei 170° , für P^iPr_3 bei 160° und für PPh_3 bei 145° .^[144] Die Tolman-Kegelwinkel ergeben sich aus der Koordination eines Monophosphins an ein Metallzentrum. Der Winkel Θ , welcher sich von dem Metallzentrum zu den Außenrändern der Phosphinsubstituenten aufspannt, beschreibt den Platzbedarf des Phosphinliganden (Abb. 6.11). Eine Übertragung dieser Werte auf den Platzbedarf der Diphosphine ist nicht direkt möglich, sie zeigen aber eine Tendenz des Raumbedarfs der entsprechenden Reste an den Phosphinen. Zusätzlich spielt der größere Platzbedarf der quartären borangeschützten Phosphine eine Rolle. Da $\text{HPCy}_2\text{-BH}_3$ ein Feststoff ist, konnte eine Kristallstruktur gewonnen werden. Es liegt eine tetraedrische Struktur vor, mit einem Durchschnittswinkel von 109° .^[145] Erstaunlich ist, dass unter drastischen Reaktionsbedingungen die dreifache Substitution eines Neopentyltripods sogar durch Arylphosphine mit sehr großen Substituenten wie 4-*tert*-Butylphenyl oder 1-Naphtyl möglich ist.^[109] Der zweite limitierende Faktor ist die hohe Reaktivität und die daraus folgende Instabilität der deprotonierten Alkylphosphide. Für die deprotonierten Alkylphosphide gibt es keine mesomere Stabilisierung der Ladung, wie dies bei LiPPh_2 der Fall ist.^[146] Dies zeigt sich auch in der Farbe der Phosphidlösungen: Die Lösung von LiPPh_2 zeigt eine grelle orange Färbung, wohin gegen Alkylphosphidlösungen nur leicht gelblich gefärbt sind.^[147]

Die Substitution der dritten Chloromethylgruppe wird somit durch ein Zusammenspiel von sterischer Hinderung und mangelnder Stabilität der Phosphide verhindert.

Ein Wechsel von dem starren Neopentylgrundgerüst auf das flexiblere Isobutylgrundgerüst sollte die beschriebenen sterischen Probleme umgehen. Das Isobutylgrundgerüst weist aufgrund der fehlenden Methylgruppe eine höhere Flexibilität auf. Schon bei der Synthese des ersten Isobutyltripods **40** mit 2,5-(Dimethyl)phospholan-Endgruppen wurde von Burk *et al.* darauf hingewiesen, dass die Synthese aufgrund des starren Gerüsts nicht mit der Neopentylvorstufe **45** gelang.^[120]

Die Funktionalisierung der dritten Chloromethylgruppe an dem Isobutyltripod **61** konnte somit erfolgreich mit Dicyclohexylphosphin HPCy_2 durchgeführt werden. Es entstand der gemischte Tripod $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (**64**).

Der letzte Syntheseschritt konnte jedoch nicht reproduzierbar durchgeführt werden, die optimalen Synthesebedingungen konnten nicht gefunden werden. Die Substitution mit Diisopropylphosphin gelang nicht. Die Reaktionen scheinen stark abhängig von der Konzentration der Edukte zu sein und wurden erneut durch die Instabilität der lithiierten

Dialkylphosphide erschwert beziehungsweise gestört.

Substitution mit Alkylphosphinen im ersten Reaktionsschritt

Durch die Verlagerung der Substitution mit Diisopropylphosphin an den Anfang der Tripodsynthese konnten die Schwierigkeiten, welche sich aus einer Substitution zum Ende der Synthese ergaben, umgangen werden. Es konnte außerdem so auf die teils aufwändigen Synthesen einiger Vorstufen verzichtet werden.

Durch die Substitution mit einem Äquivalent $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ an dem Tris(chloro)tripod **45** gelang die Herstellung von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)$ (**65**). Der Einfluss des sterisch gehinderten Neopentylgerüsts zeigt sich erneut an dem Fakt, dass die Substitution mit zwei Äquivalenten $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ nur an dem flexibleren Isobutyltripod gelang, was zu $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)_2$ (**69**) führte. Die anschließende Funktionalisierung der verbliebenen Chloromethylgruppen mit LiPPh_2 gelang in beiden Liganden. Durch Entfernen der Boran-Schutzgruppen konnten die Liganden **trpd-1** und **trpd-2** hergestellt werden.

Basierend auf dem Isobutylgrundgerüst konnten noch die beiden Tris(alkyl)- und Tris(aryl)-Tripods **trpd-3** und **tdppmm** hergestellt werden. Der Ligand **trpd-3** stellt einen neuartigen Tris(diisopropylphosphin)-Tripod dar. Einen ähnlichen Tripodliganden mit P^iPr_2 -Donorgruppen basierend auf einem quartären Borat-Grundgerüst ($\text{PhB}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3$)⁻ (**39**) (Seite 44) konnte von Betley und Peters zur Synthese von N_2 -Eisenkomplexen eingesetzt werden.^[116,117]

7. Metallierung von Dialkyl- /Diarylphosphin-Tripodliganden

Im folgenden Kapitel wird die Koordination der Liganden **trpd-X** (X = 1-3) sowie der Isobutyliganden **tdppmm** und **HP₃Cy** (**64**) an verschiedene Metallzentren beschrieben. Zunächst wird die Komplexbildung an Fe(II)-Zentren beschrieben, anschließend an Mo(III)-Zentren. Die paramagnetischen Mo(III)-Komplexe wurden ESR-spektroskopisch untersucht. Durch zusätzliche Einführung des Diphosliganden **dmpm** konnte ein Mo(III)-Komplex mit Pentaphosphinumgebung ESR-spektroskopisch untersucht werden.

7.1. Eisenkomplexe

Eine einfache Möglichkeit zur Derivatisierung von Phosphinliganden ist die Koordination an $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ wobei drei Acetonitrilliganden durch den Tripod ausgetauscht werden.^[130] Die Reaktion von **trpd-1** zu $[\text{Fe}(\text{trpd-1})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ (**70**) ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

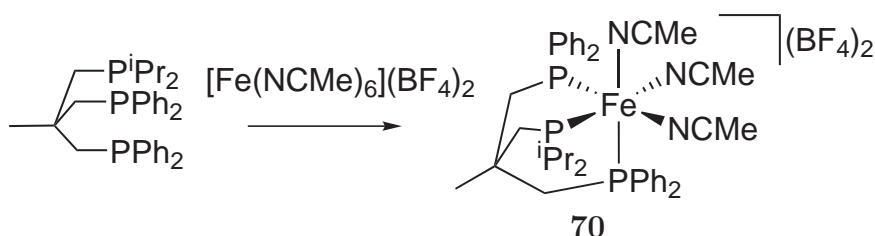


Abb. 7.1.: Reaktion von **trpd-1** mit Hexakisacetonitrileisen(II)-Tetrafluoroborat.

Die Derivatisierung wurde mit den Tripodliganden **trpd-X** (X = 1-3) durchgeführt. Die Reaktion mit **trpd-2** und **trpd-3** führte zu paramagnetischen Komplexen, welche nicht genauer charakterisiert werden konnten.

Schon kleinste Änderungen im Ligandenfeld können in den Fe(II)-Komplexen einen Wechsel in den paramagnetischen high-spin-Zustand bewirken.^[1] Der Tolman-Kegelwinkel von Triisopropylphosphin ist mit 160° etwas größer als von Triphenylphosphin mit

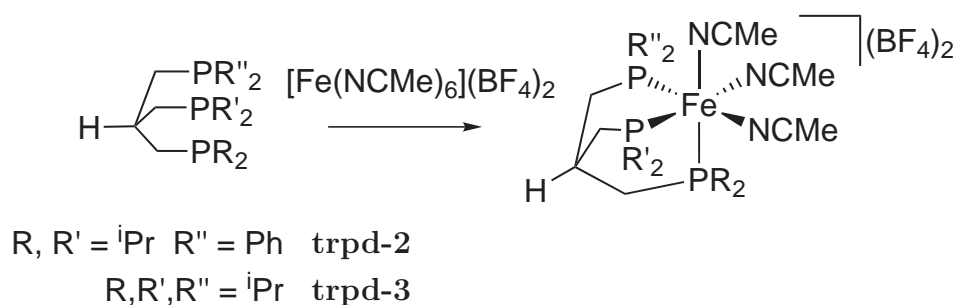


Abb. 7.2.: Reaktion von **trpd-2** und **trpd-3** mit $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$. Die paramagnetischen Reaktionsprodukte konnten nicht genauer charakterisiert werden.

145°. ^[144] Übertragen scheint es möglich, dass die größeren P^iPr_2 -Gruppen zu verzerrten Koordination mit paramagnetischen Komplexen führen. Dies kann durch das flexiblere Isobutylgrundgerüst mit geringerer Forcierung der facialen Koordination begünstigt werden. Aufgrund der Flexibilität der Isobutylliganden sind auch verbrückte Koordinationen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Phosphin-Donorgruppen pro Eisenzentrum denkbar. Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{trpd-1})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ konnten die Eisenkomplexe mit **trpd-2** und **trpd-3** nicht kristallisiert werden, was für die Bildung von Produktgemischen mit teilweise verbrückten Koordinationen spricht.

Mit dem reinen Arylphosphinliganden **tdppmm** konnten Janssen *et al.* hingegen diamagnetische Fe(II)-Komplexe sowie Einkristalle von $[\text{Fe}(\text{tdppmm})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ gewinnen. ^[119] Dieser Ligand mit drei sterisch weniger anspruchsvollen PPh_2 -Gruppen konnte somit trotz des weniger starren Isobutylgrundgerüsts das κ^3 -Produkt bilden, verbrückte Koordinationen wurden nicht beobachtet.

7.2. Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{trpd-1})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von **70** konnten Einkristalle gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 und beinhaltet 4 Moleküle pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 7.1 angegeben, die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 7.2 dargestellt.

7.2. Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$

Tab. 7.1.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ (**70**).

Fe-N(a)	1.9585(2)	Fe-P(a)	2.2883(2)
Fe-N(b)	1.9632(2)	Fe-P(b)	2.2954(2)
Fe-N(c)	1.9677(2)	Fe-P(c)	2.2639(3)
P(a)-Fe-P(c)	87.287(7)	P(b)-Fe-P(c)	87.353(5)
P(a)-Fe-P(b)	93.755(8)		

Tab. 7.2.: Kristallographische Parameter von $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ (**70**).

Molekül	70
Summenformel	$\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3$
Molekulargewicht	909.24
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Elementarzelle	a = 13.7218(10) Å $\alpha = 92.993(9)^\circ$. b = 18.2724(13) Å $\beta = 103.212(8)^\circ$. c = 19.3442(14) Å $\gamma = 96.338(9)^\circ$.
Volumen	4677.9(6) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.291 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.488 mm ⁻¹
F(000)	1888
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.15 mm ³
Θ -Bereich	2.23 to 28.00°.
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25
Beobachtete Reflexe	49346
Unabhängige Reflexe	21641 [R(int) = 0.0332]
Completeness to theta = 28.00°	95.7 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	21641 / 16 / 1066
Goodness-of-fit on F ²	1.035
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1353
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1423
Extinktionskoeffizient	0.0129(7)
δF	0.990 and -0.782 e. Å ⁻³

7. Metallierung von Dialkyl-/Diarylphosphin-Tripodliganden

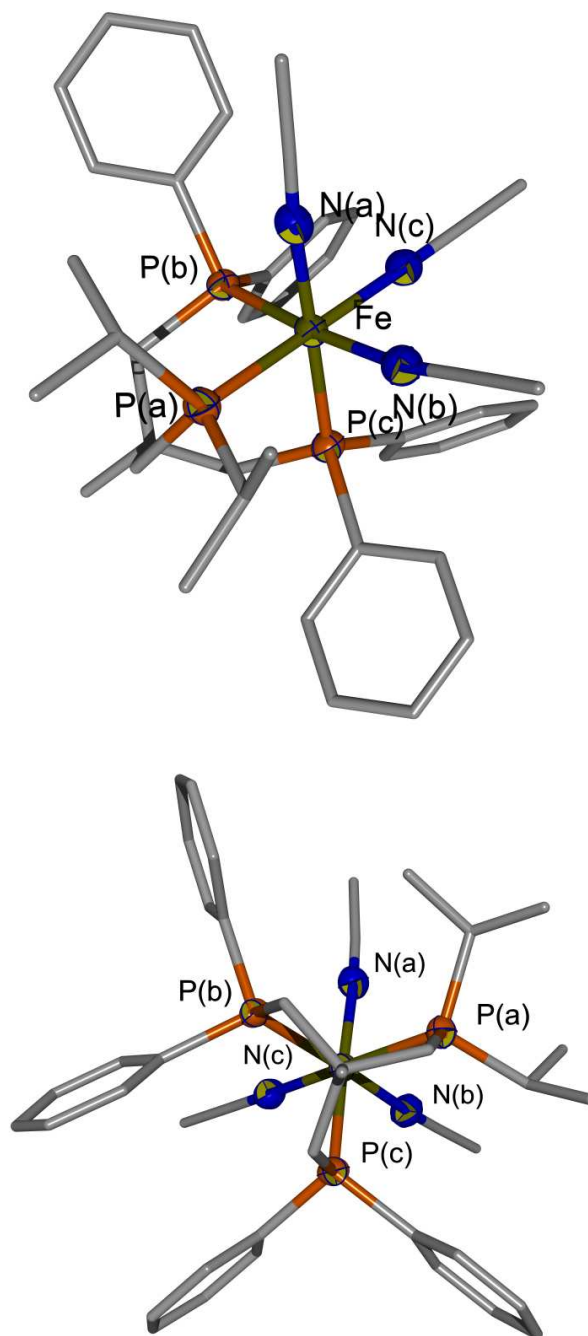


Abb. 7.3.: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ (**70**).

7.3. Molybdän(III)-Komplexe

Für die Koordination des tripodalen Liganden **tdppme** an Molybdänzentren haben sich die Komplexe $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) als ideale Vorstufen erwiesen.^[19,98,104] Die Koordination von **trpd-1** und **tdppmm** an diese beiden Vorstufen wurde zunächst nach den Vorschriften von Kraher *et al.* und von Pietsch und Dahlenburg untersucht.^[19,148] Anschließend wurde die Koordination der Liganden **trpd-X** ($\text{X} = 1-3$) und **tdppmm** an $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ untersucht.^[149]

Kraher *et al.* zeigten die erfolgreiche Koordination des Tripodliganden **tdppme** an $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ und $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ durch kurzes Rühren unter Rückfluss in Toluol.^[19] In der Originalvorschrift von Pietsch und Dahlenburg wurde der lineare, tridentate Ligand $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ durch Rühren für 60 h in THF bei Raumtemperatur dreifach an $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ koordiniert.^[148] Die Koordination an $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ beruht auf einer Vorschrift von Owens *et al.*, in welcher zunächst **dppe** und anschließend PMe_3 durch Rühren in THF für 48 h in THF bei Raumtemperatur an $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ koordiniert wurde.^[149]

Nach der Reaktion mit **trpd-X** ($\text{X} = 1-3$) und **tdppmm** ergab sich die Frage, ob eine vollständige dreifache oder nur eine zweifache Koordination der Liganden vorliegt. Oft haben diese verschiedenen Produkte sehr ähnliche Elementaranalysen, deren Unterschiede im Rahmen der Ungenauigkeiten bei den EA-Messungen liegen. Genauere Hinweise konnten hier DTA-TG-Messungen geben, in welchen koordiniertes THF durch den Massenverlust nachgewiesen werden konnte.

Die paramagnetischen Mo(III)-Komplexe wurden überdies durch EPR-Spektroskopie untersucht, welches im letzten Teil dieses Abschnittes diskutiert wird.

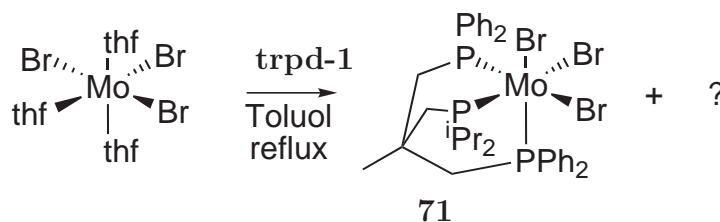
7.3.1. Komplexierung mit $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ 

Abb. 7.4.: Reaktion von $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ mit **trpd-1** in Toluol.

Nach der Vorschrift von Kraemer *et al.* wurde ein äquimolares Gemisch aus **trpd-1** und $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ in Toluol refluxiert.^[19] Nach kurzer Zeit trat eine dunkle Verfärbung des Reaktionsgemisches auf und es entwickelte sich ein gelber Niederschlag. Nach Filtration erhielt man einen gelben Feststoff, welcher mit schwarzen Partikeln verunreinigt war. Die Verunreinigungen konnten nicht von dem Produkt getrennt werden. Manuell konnten jedoch kleine Mengen, ausreichend für Elementaranalysen, von den Verunreinigungen befreit werden. Die Elementaranalysen des gelben Feststoffes stimmen mit den berechneten für $[\text{MoBr}_3(\text{trpd}-1)]$ (**71**) sehr gut überein. Die schwarzen Verunreinigungen konnten nicht weiter charakterisiert werden.

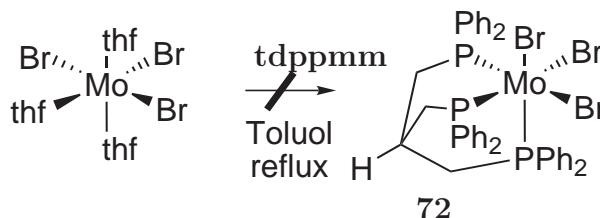


Abb. 7.5.: Reaktion von $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ mit **tdppmm** in Toluol.

Um den Einfluss des Tripodgrundgerüsts auf die Koordination zu untersuchen, wurde die Reaktion ebenfalls mit **tdppmm** durchgeführt, welcher sich von **tdppme** nur durch die fehlende Methylgruppe im Grundgerüst unterscheidet. Das Ergebnis weicht jedoch drastisch von der Reaktion mit **tdppme** ab:^[19] Das Refluxieren von **tdppmm** mit $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ ergab eine dunkel gefärbte Reaktionsmischung, aus welcher ein grüner Feststoff gewonnen werden konnte. Die Elementaranalysen stimmen nicht mit dem gewünschten Produkt $[\text{MoBr}_3(\text{tdppmm})]$ (**72**) überein. Das Produkt der Reaktion konnte nicht identifiziert werden.

7.3.2. Komplexierung mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$

Rückfluss in Toluol

Die Vorstufe $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ wurde ebenfalls mit **trpd-1** unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich dunkel, es entstand ein ockerfarbener Feststoff, der isoliert werden konnte. Die Elementaranalysen des Produktes weichen stark von denen des gewünschten Produktes ab. Die dunkle Farbe des Produktes deutet auf fein verteilte Verunreinigungen hin. Die nachfolgende Reduktion zum N_2 -Komplex zeigte dennoch, dass der gewünschte Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) in dem Feststoff beinhaltet ist.

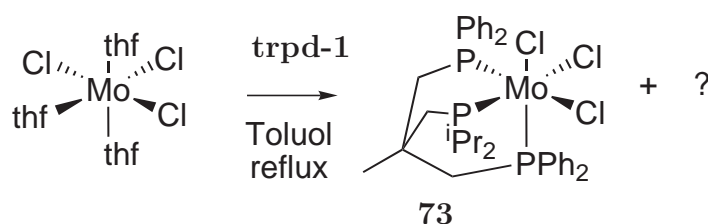


Abb. 7.6.: Reaktion von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ mit **trpd-1** in Toluol unter Rückfluss.

Rühren in THF bei Raumtemperatur

Die Komplexierung der Tripodliganden unter milderen Bedingungen wurde nach einer Vorschrift von Pietsch und Dahlenburg durchgeführt.^[148] Hier wurde eine äquimolare Menge **trpd-1** mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ für einen Zeitraum von 60 h in THF bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich dunkel, nach einiger Zeit entwickelte sich ein ockerfarbener Niederschlag. Durch Zugabe von Diethylether wurde weiterer Niederschlag ausgefällt und abfiltriert. Die Elementaranalysen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den berechneten Werten für das gewünschte Produkt $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) überein. Diese Reaktionsbedingungen ergaben jedoch trotz eines langen Reaktionszeitraumes das gewünschte Produkt nur in sehr geringer Ausbeute.

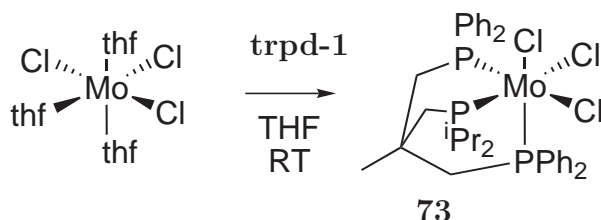


Abb. 7.7.: Reaktion von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ mit **trpd-1** in THF bei Raumtemperatur.

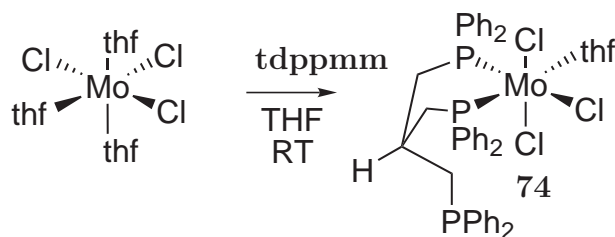


Abb. 7.8.: Reaktion von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ mit **tdppmm** in THF bei Raumtemperatur.

Elementaranalyse: ($[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ ($\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{Cl}_3\text{MoOP}_3$))

Theoretischer Wert: C: 59.71 H: 5.12 Cl: 12.02

Gefundener Wert: C: 59.30 H: 5.50 Cl: 9.46

Elementaranalyse: ($[\text{MoCl}_3(\text{tdppmm})]$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{MoP}_3$))

Theoretischer Wert: C: 59.10 H: 4.59 Cl: 13.08

Gefundener Wert: C: 59.30 H: 5.50 Cl: 9.46

Die Reaktion von **tdppmm** mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF ergab nach 6 Tagen Rühren bei Raumtemperatur einen gelben Niederschlag. Eine Identifizierung des Produktes anhand der Elementaranalysen ist nicht ganz eindeutig, da die Werte für die möglichen Produkte sehr ähnlich sind. Mit Ausnahme des Cl-Wertes, stimmen die Elementaranalysen besser mit den Werten für $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ überein.

In einer DTA-TG Analyse wurde ein Massenverlust von -11% bei 126.9 °C festgestellt, dies entspricht in etwa dem Verlust von einem THF-Molekül (-8%). Die DTA-TG Analyse von $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) zeigt hingegen keinen Massenverlust in dem Temperaturbereich von 100-250°C. Somit handelt es sich bei dem Produkt der Reaktion von **tdppmm** mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ in der Tat um den Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ (**74**).

Koordination des Liganden $\text{H}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (**64**) (**HP₃Cy**)

Der Isobutyltripod **HP₃Cy 64** wurde ebenfalls für 5 d in THF gerührt. Es wurde durch Zugabe von Diethylether ein gelber Feststoff in geringen Mengen erhalten. Die Elementaranalysen deuten erneut auf eine Koordination des Liganden im κ^2 -Modus hin, es handelt sich wahrscheinlich um den Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-HP}_3\text{Cy})]$ (**75**). Es konnte nicht geklärt werden, ob die PCy_2 -Gruppe oder die PPh_2 -Gruppe unkoordiniert ist. Die Alkylphosphingruppe hat zwar aufgrund der höheren Nucleophilie eine höhere Tendenz an das Mo(III)-Zentrum zu koordinieren, ist aber durch die großen Cyclohexylgruppen stärker sterisch gehindert (Tolman-Kegelwinkel PCy_3 : 170°, PPh_3 : 145°).^[144]

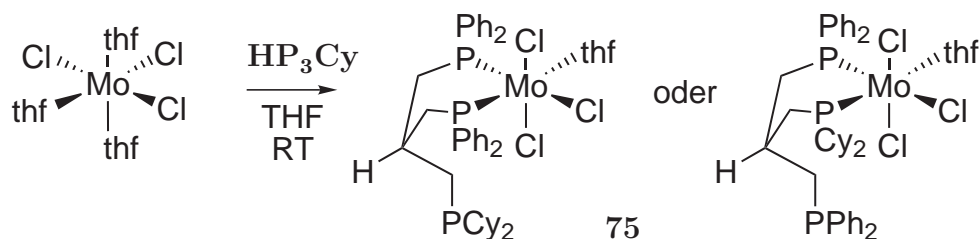


Abb. 7.9.: Reaktion von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ mit HP_3Cy (64) in THF bei Raumtemperatur.

7.3.3. Komplexierung mit $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$

Die Reaktion mit $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ konnte unter milden und besonders effizienten Bedingungen durchgeführt werden. Nach Rühren von äquimolaren Mengen der Tripodliganden mit $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ für 12 h in THF konnte durch Ausfällen mit Diethylether ein braunrötlicher Feststoff in guten Ausbeuten von 60-70% erhalten werden. Wiederum wurde anhand von Elementaranalysen und DTA-TG Analysen untersucht, ob die Liganden dreifach oder nur zweifach an die Molybdänzentren gebunden sind.

Koordination von **trpd-1**

Der Ligand **trpd-1** bildet den κ^3 -Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (76). Die Elementaranalysen stimmen sehr gut mit den berechneten Werten für den κ^3 -Komplex überein. DTA-TG Messung zeigen keinen signifikanten Massenverlust bis zu einer Temperatur von 300°C.

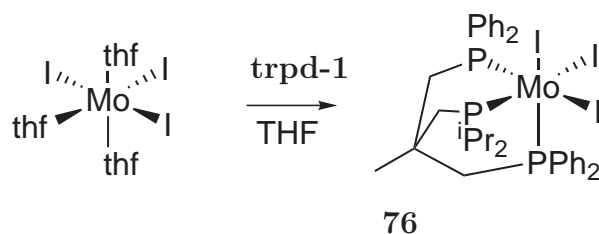


Abb. 7.10.: Reaktion von $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ mit **trpd-1** in THF bei Raumtemperatur.

Koordination von **trpd-2** und **trpd-3**

Die Isobutylliganden **trpd-2** und **trpd-3** bilden ebenfalls die κ^3 -koordinierten Komplexe **77** (**trpd-2**) und **78** (**trpd-3**). Die DTA-TG Messungen zeigen keinen signifikanten Massenverlust bis zu einer Temperatur von 340°C, es liegen somit keine koordinierten THF-Liganden in den Komplexen vor.

7. Metallierung von Dialkyl-/Diarylphosphin-Tripodliganden

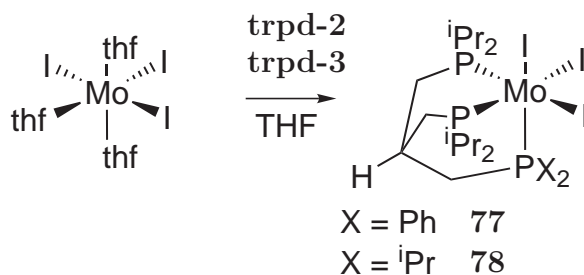


Abb. 7.11.: Reaktion von $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ mit **trpd-2** und **trpd-3** in THF bei Raumtemperatur.

Koordination von **tdppmm**

Der Isobutylligand **tdppmm** koordiniert auf der Mo(III)-Stufe nur zweifach, zum Komplex $[\text{MoI}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ (**79**). Die DTA-TG Messung zeigt einen Massenverlust von -6% bei 125°C, was dem Verlust von einem THF-Molekül (-6%) entspricht. Durch eine Kombination von DTA-TG mit einer massenspektrometrischen Messung konnte THF (72 m/z) eindeutig identifiziert werden.

Die Bildung eines κ^2 -Komplexes wurde bereits bei der Koordination von **trpd-2** an $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ beobachtet.

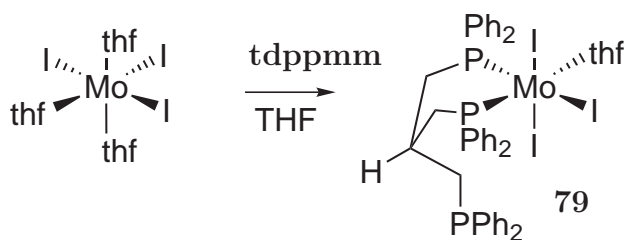


Abb. 7.12.: Reaktion von $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ mit **tdppmm** in THF bei Raumtemperatur.

7.4. ESR-Spektroskopische Untersuchungen an Mo(III)-Tripod-Komplexen

Für die paramagnetischen Mo(III)-Komplexe wird ein Gesamtelektronenspin von $S = \frac{3}{2}$ erwartet. Durch die Kopplungen mit dem Kernspin der Phosphinliganden ($I(^{31}\text{P}) = \frac{3}{2}$) ergeben sich charakteristische Signale im ESR-Spektrum. Zusätzliche Aufspaltungen entstehen durch die Hyperfein-Kopplungen des Elektronenspins mit den Molybdänisotopen ^{95}Mo und ^{97}Mo , welche beide $I = \frac{5}{2}$ -Kerne darstellen. Es ergibt sich die Fragestellung, welchen Einfluss die unterschiedlichen Phosphin-Donorgruppen auf das ESR-Spektrum haben und ob Informationen darüber im ESR-Spektrum wiedergefunden werden können.

7.4.1. $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$

Das ESR-Spektrum von $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Das Spektrum konnte auf Basis von einem Molybdän- und zwei Phosphor-Kernen im Verhältnis 1:2 und einer Linienbreite von 10 G simuliert werden. Es wurde ein $S = \frac{1}{2}$ Spinsystem mit einer anisotropen P-Umgebung in Lösung angenommen. Zur Simulation wurden die folgenden Parameter verwendet:

g	1.960	1.960	1.950
A(Mo)/MHz	104	124	103
A(1P)/MHz	71	65	61
A(2P)/MHz	92	114	106
A(Mo)/G	37.15	44.30	36.80
A(1P)/G	25.36	23.22	21.79
A(2P)/G	32.87	40.72	37.87

In Abbildung 7.14 werden die ESR-Spektren von $[\text{MoCl}_3(\text{tdppme})]$ ^[98], $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ ^[150] und $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) miteinander verglichen. Auffällig ist die Ähnlichkeit der ESR-Spektren von Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ und $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**). Beide Spektren beinhalten je drei Nulldurchgänge. Im Spektrum von $[\text{MoCl}_3(\text{tdppme})]$ ist hingegen nur ein Nulldurchgang zu erkennen, alle anderen Resonanzen liegen oberhalb der Basislinie. Im Gegensatz zu **trpd-1** und **tdppme** sollte der lineare **dpepp**-Ligand meridional in dem Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ koordiniert sein.^[97,148] Die Liganden **trpd-1** und **dpepp** beinhalten beide je zwei unterschiedliche Arten von Phosphin-Donorgruppen. In **trpd-1** sind es zwei PPh_2 -Gruppen und eine P^iPr_2 -Gruppe. Im **dpepp**-Liganden sind es ebenfalls zwei PPh_2 -Gruppen sowie die innere Phosphin-Gruppe, welche näherungsweise zwei Ethylreste und einen Phenylrest beinhaltet.

7. Metallierung von Dialkyl-/Diarylphosphin-Tripodliganden

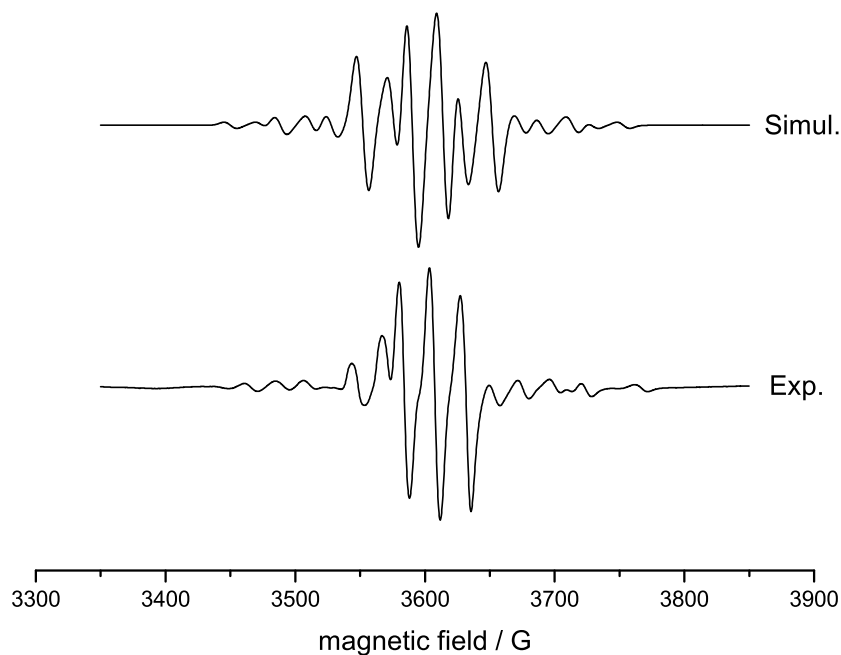


Abb. 7.13.: ESR-Spektrum (Raumtemp.) von $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) (unten) und Simulation des Spektrums (oben). Simulation unter Annahme schneller Molekülbewegung in Lösung mit einem $S = \frac{1}{2}$ Spinsystem und einer anisotropen P1P2-Umgebung.

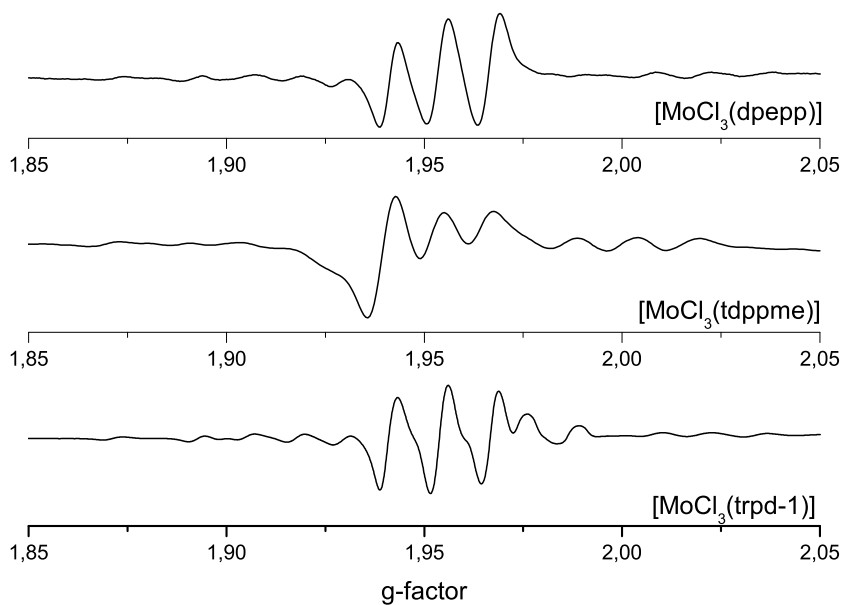


Abb. 7.14.: Vergleich der ESR-Spektren (Raumtemp.) von $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ (oben), $[\text{MoCl}_3(\text{tdppme})]$ ^[98] (mittig) und $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (unten).

7.4.2. [MoBr₃(trpd-1)] und [MoI₃(trpd-1)]

Das ESR-Spektrum einer Lösung von [MoBr₃(trpd-1)] (**71**) (Abb. 7.15, oben) zeigt keine diskrete Kopplungsstruktur wie das Spektrum des Cl-Komplexes **73** in Abbildung 7.13. Im Bereich von 3420-3500 G zeigt sich ein breites Signalstruktur, welche generell für [MoBr₃(P₃)]-Komplexe beobachtet wird. In diesem Fall zeigt sich noch eine zusätzliche Aufspaltung des breiten Signals. Es war nicht möglich einen passenden Fit für das Signal zu finden. Die Signalstruktur ähnelt optisch dem ESR-Spektrum von [MoBr₃(tdppme)] (**36**) (Abb. 7.15 unten).^[98] Auch hier wurde ein breites Signal im positiven Bereich gefolgt von einem Signal mit Nulldurchgang beobachtet.

Im ESR-Spektrum des Komplexes [MoI₃(trpd-1)] (**76**) (Abb. 7.15, mittig) ist ebenfalls nur ein breites Signal von 3400-3450 G zu erkennen. Die genaue Ursache für diese Beobachtungen ist unklar. Möglich ist ein Zusammenhang mit der hohen Kovalenz der Mo-I-Bindungen. Die verbreiterten Signale könnten auch auf eine erleichterte Dissoziation von Iodid-Ionen aus den Komplexen hindeuten. Eine Simulation der Spektren war nicht möglich.

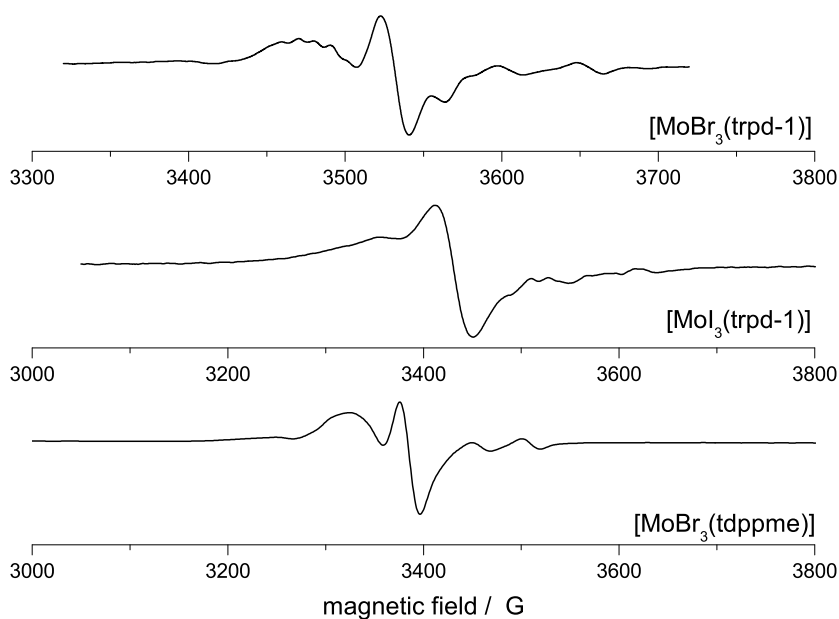


Abb. 7.15.: ESR-Spektren von [MoBr₃(trpd-1)] (**71**) (oben), [MoI₃(trpd-1)] (**76**) (mittig) und [MoBr₃(tdppme)]^[98] (**36**) (unten) gemessen bei Raumtemperatur.

7.4.3. [MoCl₃(thf)(tdppmm)]

Das ESR-Spektrum von [MoCl₃(thf)(κ²-tdppmm)] (**74**) ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Es war nicht möglich die Hintergrundsignale für das gemessene Spektrum zu minimieren. Möglicherweise kann es durch den freien Phosphinarm in der CH₂Cl₂-Lösung zur Bildung von verbrückten Spezies kommen, weshalb es zur Überlagerung mehrerer Signale kommen könnte. Es war nicht möglich einen passenden Fit für das Signal zu finden.

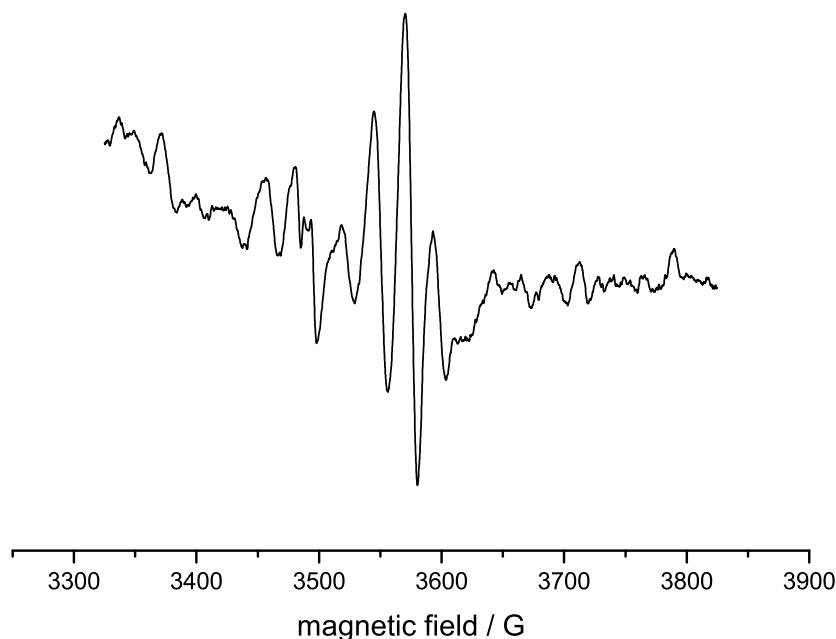
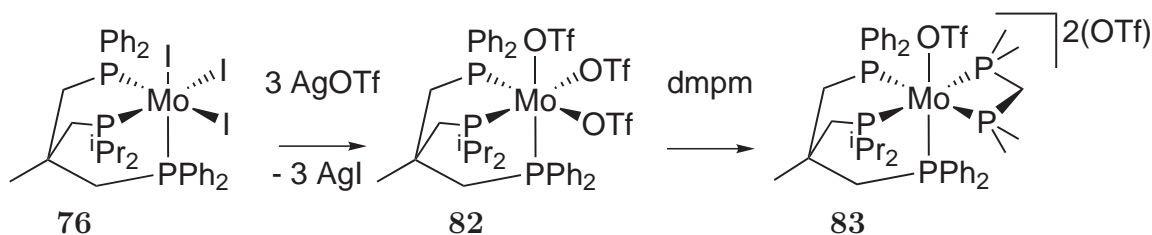


Abb. 7.16.: ESR-Spektrum von [MoCl₃(thf)(κ²-tdppmm)] (**74**) bei Raumtemperatur.

7.5. ESR-Spektroskopische Untersuchungen an Mo(III)-Komplexen mit Pentaphosphinumgebung

Krahmer *et al.* konnten zeigen, dass die Koordination von fünf Phosphin-Donorgruppen bereits auf Mo(III)-Stufe möglich ist. Durch die Substitution der Halogenide gegen Triflate konnte aus [MoBr₃(tdppme)] (**36**) der Komplex [Mo(OTf)₃(tdppme)] (**80**) gewonnen werden. Die schwach koordinierenden Triflatliganden ermöglichen wiederum die Substitution durch dmpm, wodurch der Komplex [Mo(OTf)(tdppme)(dmpm)](OTf)₂ (**81**) hergestellt werden konnte.^[98] Eine Reduktion der Mo(III)-Pentaphosphinstufe ergab den entsprechenden N₂-Komplex [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**24**).

7.5.1. $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$ Abb. 7.17.: In situ-Synthese von Komplex **83**.

Durch die Zugabe von Silbertriflat zu **76** konnte der Tris(triflato)-Komplex **82** hergestellt werden. Die direkt folgende Umsetzung mit dmpm ergab den Mo(III)-Komplex **83** mit einer Pentaphosphinumgebung. Dieser labile Komplex konnte ESR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Das Spektrum in Abbildung 7.18 (oben) ist durch Hyperfeinkopplung in sechs Linien aufgespalten. Es konnte jedoch keine Simulation mit den für Molybdän(III)-/Phosphinkomplexe etablierten Werten an das gemessene Spektrum angepasst werden. In Abbildung 7.18 (unten) ist das von Kraher *et al.* gemessene Spektrum von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{tdppme})(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$ (**81**) dargestellt. Im Vergleich ist dieses Signal breiter (3250-3750 G) als das Signal von Komplex **83** (3500-3600 G), außerdem ist eine Hyperfeinaufspaltung nur im Signalbereich nach dem Nulldurchgang, bei höherer Magnetfeldstärke G, zu erkennen.

7.5.2. $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{trpd}-3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$

Ausgehend von der Fragestellung, ob **trpd-3** in dem Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-3)]$ (**78**) in κ^3 - oder κ^2 -Koordination vorliegt, wurde auch dieser Komplex analog zu der oben beschriebenen Methode für Komplex **82** zum Pentaphosphinkomplex **84** umgesetzt. Das ESR-Spektrum (Abb. 7.19) zeigt allerdings nur ein breites Signal, welches nicht auf eine erfolgreiche Umsetzung, beziehungsweise ein Produktgemisch hindeutet.

Es ist nicht klar, ob die Ursache hierfür in einer nicht vorhandenen κ^3 -Koordination in **78** liegt, oder ob sich der Pentaphosphinkomplex bei der Umsetzung aus anderen Gründen nicht bildet. Über den Einfluss des flexiblen Isobutylgerüsts auf die Koordination kann durch dieses Experiment keine Aussage gemacht werden.

7. Metallierung von Dialkyl-/Diarylphosphin-Tripodliganden

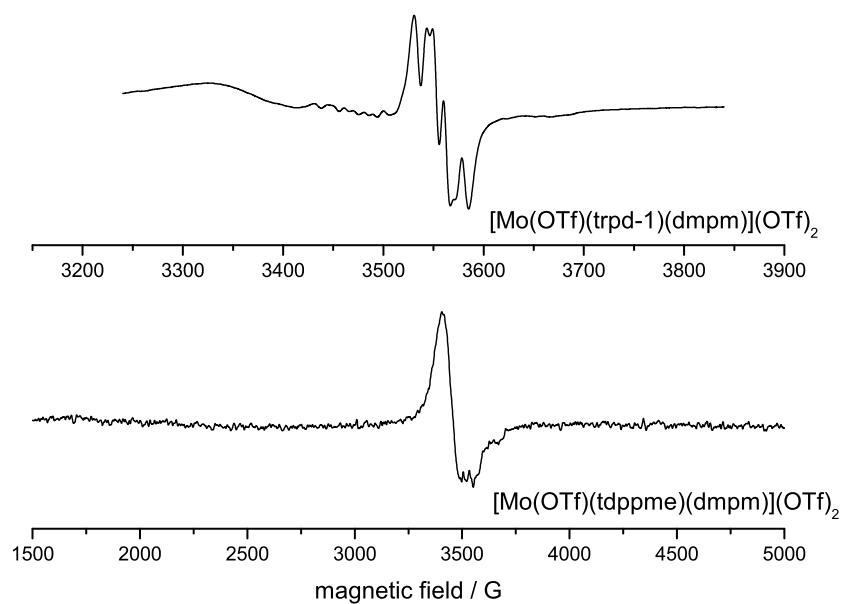


Abb. 7.18.: ESR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{trpd-1})(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$ (**83**) (oben) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{tdppme})(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$ [⁹⁸] (**81**) (unten) gemessen bei Raumtemperatur.

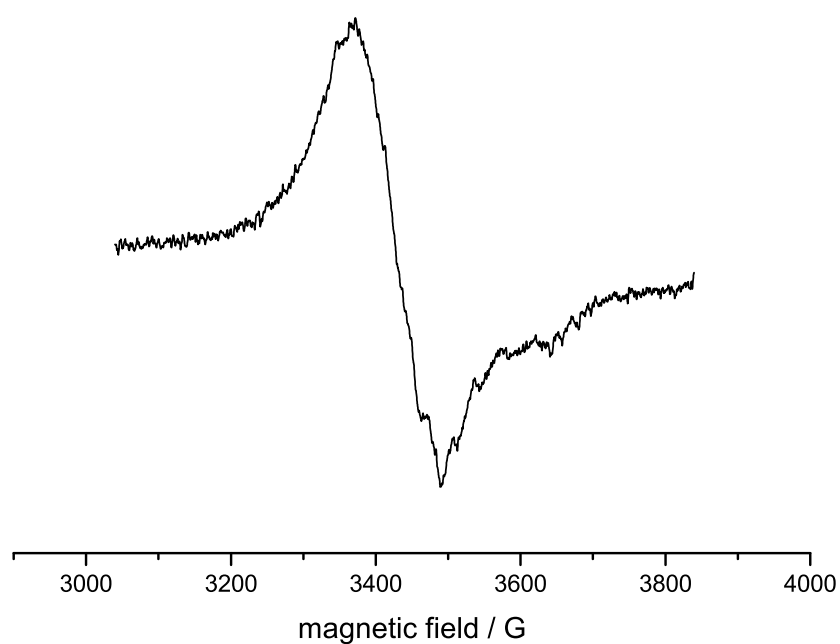


Abb. 7.19.: ESR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{trpd-3})(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$ (**84**) gemessen bei Raumtemperatur.

7.6. Diskussion

Die Koordination des Neopentyl-Tripodliganden **trpd-1** an die verschiedenen Mo(III)-Vorstufen $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) führte stets zu den entsprechenden κ^3 -koordinierten Komplexen $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**71**), Cl (**73**), I (**76**)). Die Koordination an $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ wurde in siedendem Toluol durchgeführt, wobei es zu Verunreinigungen des gewünschten Produktes kam.

Eine mögliche Ursache für die Verunreinigungen findet sich in den Arbeiten von Cotton und Poli.^[151] Hier wird von der Instabilität von $[\text{MoX}_3(\text{PY}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{Y} = \text{Et}, \text{Me}$) unter Rückfluss in Toluol berichtet. Während des Erhitzens kommt es zur Bildung von Verunreinigungen durch $[\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{PY}_4)]$ und $[\text{PHY}_3][\text{MoX}_4(\text{PY}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{Y} = \text{Et}, \text{Me}$). Gleichzeitig werden noch oxidative Kupplungen zwischen den benzylicischen CH-Gruppen des Toluols vermutet. Ausgelöst wird diese Reaktion durch die Dissoziation eines Monophosphins, welche bei Phosphinen mit größeren Resten wie PEt_3 wahrscheinlicher ist. Ähnliche Reaktionen sind auch bei dem Erhitzen von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd}-1)]$ mit der großen P^iPr_2 -Gruppe möglich.

Die Reaktion des Isobutyl-Tripodliganden **tdppmm** mit drei PPh_2 -Endgruppen mit $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ ergab einen grünen Feststoff, welcher nicht das gewünschte Produkt ist. Auch hier finden sich Hinweise zu einer möglichen Struktur des Produktes in Arbeiten von Owens.^[149,152] Es wird beschrieben, dass es beim Erhitzen von $[\text{MoBr}_3(\text{thf})(\text{dppe})]$ in Toluol zur Bildung von Dimeren $[\text{Mo}_2\text{Br}_6(\text{dppe})_2]$ kommt. Die Bildung von solchen Dimeren ist auch mit **tdppmm** denkbar, da es aufgrund des Isobutylgerüsts nur einen schwachen „Zwang“ zur tripodalen Koordination gibt. Aufgrund der κ^2 -Koordination kann es durch den dritten Tripod-Arm zu weiteren Vernetzungen kommen, wodurch es zu inhomogen vernetzten Oligomeren kommen kann (Abbildung 7.20).

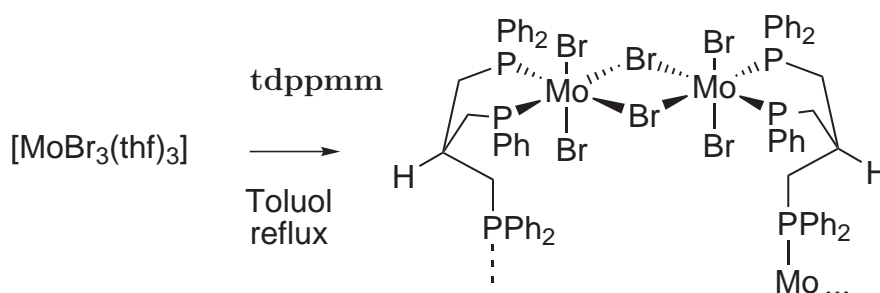


Abb. 7.20.: Mögliches Produkt der Reaktion von $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ mit **tdppmm** in siedendem Toluol.

Die Reaktion von **tdppmm** mit $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) unter milderer Bedingun-

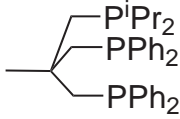
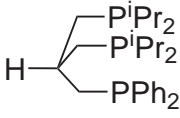
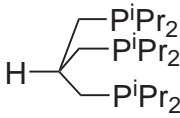
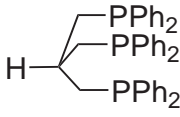
7. Metallierung von Dialkyl-/Diarylphosphin-Tripodliganden

gen in THF bei Raumtemperatur ergab die Komplexe $[\text{MoX}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ ($X = \text{Cl}$ (**74**), I (**79**)), in welchen **tdppmm** nur zweifach an das Molybdän koordiniert ist. In einem DTA-TG Experiment konnte ein Massenverlust von einem THF-Molekül gefunden werden. Die Isobutyl-Tripodliganden **trpd-2** (zwei P^iPr_2 und eine PPh_2 -Endgruppe) und **trpd-3** (drei P^iPr_2 -Endgruppen) ergaben bei der Reaktion mit $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ die κ^3 -Komplexe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2})]$ (**77**) und $[\text{MoI}_3(\text{trpd-3})]$ (**78**). Die Flexibilität des Isobutylgrundgerüsts erlaubt scheinbar eine κ^2 -Koordination der Tripodliganden. Durch die erhöhte Nukleophilie der Diisopropylphosphine und den Elektronenmangel der Mo(III)-Zentren scheint es bei **trpd-2** und **trpd-3** dennoch zu einer κ^3 -Koordination zu kommen. Eine genaue Analyse der Koordinationsverhältnisse in den Molybdän(III)-Komplexen mit den Isobutyltripods ist schwierig. Auch die ESR-Untersuchungen ergaben keine eindeutigen Ergebnisse.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Reaktion der Tripod-Liganden in siedendem Toluol zu Nebenprodukten führen kann, wenn diese Alkyl/Arylphosphin-Endgruppen beinhalten, die aufgrund ihres Raumbedarfs eine größere Tendenz zur Dekoordination haben. Bei der Koordination von Tripodliganden basierend auf Isobutylgrundgerüsten kann es durch die mangelnde Forcierung der κ^3 -Koordination unter diesen Synthesebedingungen sogar vollständig zur Bildung von unerwünschten Produkten kommen.

Generell muss bei Reaktionen mit $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) die Möglichkeit zur Bildung von verbrückten Strukturen in Betracht gezogen werden. In Lösung können durch Dekoordination von THF die ecken- und kantenverknüpften bi-oktaedrischen Komplexe $[\text{Mo}_2\text{X}_6(\text{thf})_4]$ oder $[\text{Mo}_2\text{X}_6(\text{thf})_3]$ gebildet werden. Bei Reaktionen mit Monophosphinen konnten die übrigen THF-Moleküle substituiert werden.^[153] Bei Reaktionen mit symmetrischen, strukturdirigierenden Tripodliganden, wie tdppme ^[19] oder $\text{Me-Si}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (**37**)^[154], führt dies zu reinen κ^3 -Komplexen. Mit flexibleren Isobutylliganden oder nicht symmetrischen Liganden ist scheinbar die Bildung von verbrückten Produkten ähnlich wie bei der Verwendung von Monophosphinen möglich, und muss zumindest als Nebenprodukt in Betracht gezogen werden. Diese Reaktionen werden durch Hitze begünstigt, wie im Fall von **tdppmm** in Abbildung 7.20 dargestellt ist. Die Tabelle 7.3 gibt eine Übersicht über die Reaktionen der Tripodliganden mit den Molybdän(III)-Komplexen unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Tab. 7.3.: Tabellarische Übersicht zu den Koordinationsversuchen der Liganden an Mo(III)-Vorstufen.

Ligand	[MoCl ₃ (thf) ₃]	[MoBr ₃ (thf) ₃]	[MoI ₃ (thf) ₃]
 trpd-1	κ^3 -Koordinat ion	κ^3 -Koordinat ion	κ^3 -Koordinat ion
 trpd-2	-	-	wahrscheinlich κ^3 -Koordinat ion
 trpd-3	kein Produkt isolierbar	-	wahrscheinlich κ^3 -Koordinat ion
 tdppmm	κ^2 -Koordinat ion	oligomeres Produkt	κ^2 -Koordinat ion

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

8.1. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit dmpm

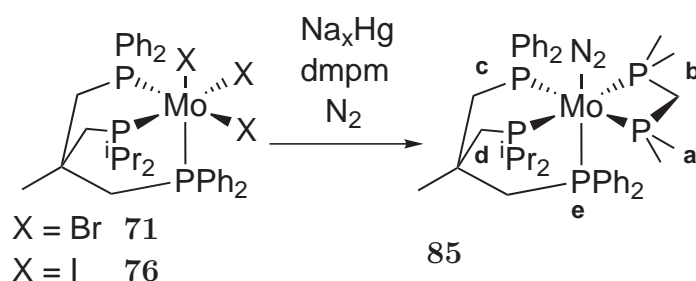


Abb. 8.1.: Reduktion zu dem Mono(distickstoff)komplex **85**.

Die Reduktion des Mo(III)-Komplexes **76** mit einem Äquivalent dmpm führte zu dem Pentaphosphinkomplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**). In dem Komplex ist die Diisopropylphosphingruppe in der xy -Ebene in *cis*-Position zum N_2 -Liganden koordiniert. Das andere mögliche Koordinationsisomer mit der Diisopropylphosphingruppe in *trans*-Position zu N_2 wird nicht gebildet.

Die Reduktion konnte ebenfalls ausgehend von der Br-Vorstufe **71** durchgeführt werden. Die Identität des Produktes konnte in diesem Fall durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, es konnte jedoch nicht isoliert und weiter charakterisiert werden.

8.1.1. Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$

Durch langsames Verdampfen einer THF/Pentan-Lösung konnten Einkristalle von **85** gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}_{21/n}$ und beinhaltet vier Moleküle pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

sind in Tabelle 8.1 angegeben, die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 8.2 dargestellt. Die Kristallstruktur enthält zusätzliches THF, für welches kein Strukturmodell gefunden werden konnte. Die Daten wurden deshalb korrigiert, sodass THF nicht dargestellt ist. Zusätzlich ist eine Diisopropylgruppe ungeordnet, die Struktur wurde durch ein SQUEEZE Modell korrigiert, in der Abbildung 8.2 wurde dies ebenfalls korrigiert.

Der oktaedrische Komplex enthält fünf Phosphin-Liganden und einen N_2 -Liganden. Die Bindungsabstände $Mo - N_1$ [2.047(2) Å] und $N_1 - N_2$ [1.055(3) Å] sind beide etwas kürzer als in Komplex $[Mo(N_2)(tdppme)(dmpm)]$ (**24**) [2.066(6) Å und 1.069(8) Å].^[19] Auffälligerweise ist die N-N-Bindung sogar kürzer als in molekularem N_2 [1.098 Å].^[1] Im Vergleich zu dem tdppme-Komplex **24** kann eine Verzerrung der facialen Koordination beobachtet werden. Dies zeigt sich durch einen leicht vergrößerten Bindungswinkel zwischen dem Diisopropylphosphin P_d und dem Arylphosphin P_e in *trans*-Position zu N_2 [87.3°] und einem leicht verkleinerten Winkel zwischen P_c und P_e [83.6°], sowie durch die kürzere Bindung zwischen $Mo - P_c$ [2.4130(6) Å] und die längere Bindung zwischen $Mo - P_d$ [2.4428(5) Å]. Der Winkel zwischen P_c und P_d in der *xy*-Ebene ist aus sterischen Gründen mit 85.2° etwas größer als im tdppme-Komplex **24** [82.3°]. Der Bisswinkel des Coliganden zwischen P_a und P_b ist in beiden Komplexen annähernd gleich [67.4° und 66.9°]. Wie schon im tdppme-Komplex beobachtet, ist das Neopentylgrundgerüst gleichsinnig schraubenförmig verdreht (obere Darstellung in Abb. 8.2). Es ergeben sich die folgenden Torsionswinkel: C(1)-C(2)-P(e)-Mo 36.382(5)°, C(1)-C(3)-P(c)-Mo 28.582(5)°, C(1)-C(4)-P(d)-Mo 26.121(5)°.

Tab. 8.1.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] (oben) und Bindungswinkel [°] (unten) der Kristallstruktur von $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (**85**).

Mo-N(1)	2.047(2)	N(1)-N(2)	1.055(3)
Mo-P(a)	2.4653(6)	Mo-P(b)	2.4749(5)
Mo-P(c)	2.4130(6)	Mo-P(d)	2.4428(5)
Mo-P(e)	2.4439(5)		
N(1)-Mo-P(a)	87.87(5)	N(1)-Mo-P(b)	87.25(5)
N(1)-Mo-P(c)	91.43(5)	N(1)-Mo-P(d)	89.64(5)
N(1)-Mo-P(e)	174.35(5)		
P(e)-Mo-P(a)	97.319(18)	P(e)-Mo-P(b)	96.780(18)
P(e)-Mo-P(c)	83.593(2)	P(e)-Mo-P(d)	87.283(5)
P(b)-Mo-P(a)	67.444(2)	P(c)-Mo-P(d)	85.158(2)
P(d)-Mo-P(a)	99.836(3)	P(c)-Mo-P(b)	107.532(3)

8.1. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) mit dmpm

Tab. 8.2.: Kristallographische Parameter von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**). Die Strukturlösung und Strukturverfeinerungen wurden mit SHELXS-97 erreicht.^[155] Numerische Absortionskorrekturen wurden mit X-Red Version 1.31 und X-Shape Version 2.11 aus dem Programmpaket X-Area gemacht.^[156]

Molekül	85
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{57}\text{MoN}_2\text{P}_5$
Molekulargewicht	816.67
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_{1/n}$
Elementarzelle	$a = 12.3102(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 18.5529(9)$ Å $\beta = 106.032(10)^\circ$. $c = 20.8163(18)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	4569.3(6) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.187 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.489 mm ⁻¹
F(000)	1712
Kristallgröße	0.18 x 0.14 x 0.10 mm ³
Θ -Bereich	2.04 to 25.95°.
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -25 ≤ l ≤ 25
Beobachtete Reflexe	36756
Unabhängige Reflexe	8862 [R(int) = 0.0540]
Completeness to theta = 28.00°	99.2 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8862 / 3 / 457
Goodness-of-fit on F^2	1.045
R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0813
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0837
Extinktionskoeffizient	0.0045(4)
δF	0.358 and -0.702 e. Å ⁻³

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

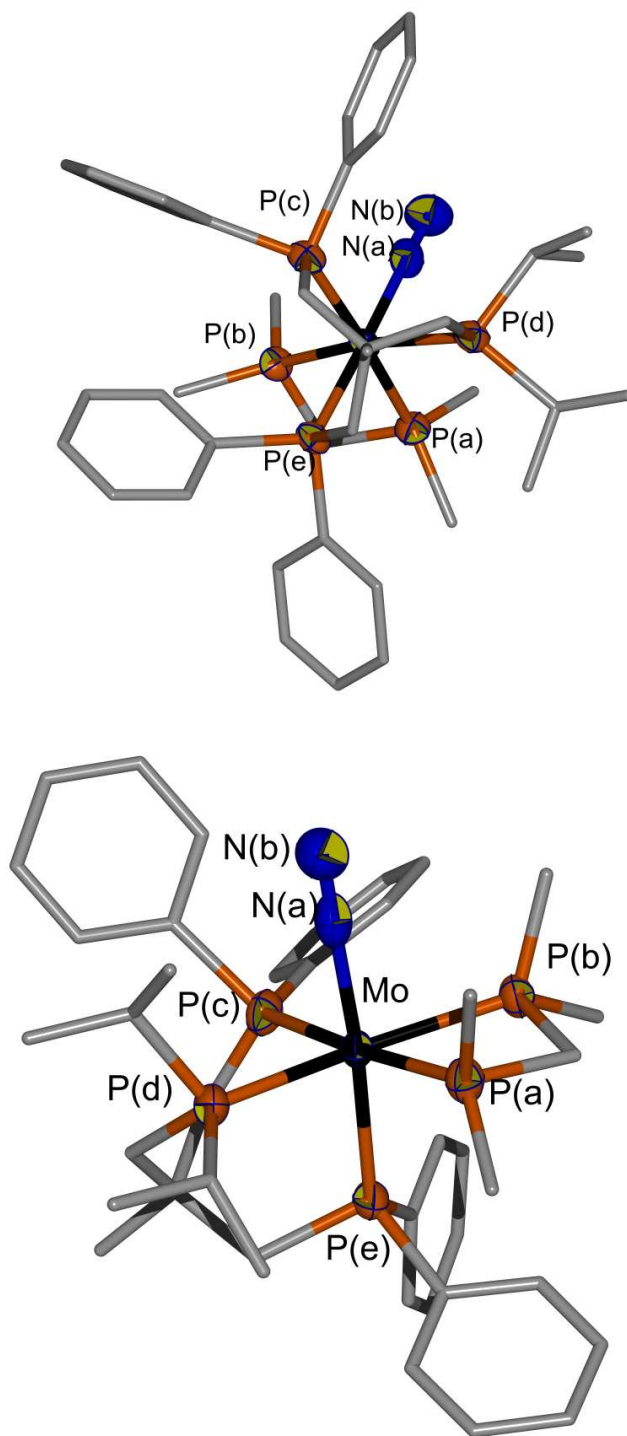


Abb. 8.2.: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (85).

8.1.2. Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 8.3 ist das Schwingungsspektrum von **85** dargestellt. Die intensivste Bande ist die NN-Schwingung bei 1965 cm^{-1} im IR- bzw. bei 1966 cm^{-1} im RAMAN-Spektrum. Weitere Banden sind den aromatischen CH-Schwingungen bei 3050 cm^{-1} und den alkyliischen CH-Schwingung im Bereich von $2959\text{-}2860 \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen. Die Banden bei 1480 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} können den P-Alkyl- beziehungsweise P-Aryl-Schwingungen zugeordnet werden.

Im Vergleich zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**24**) ($\tilde{\nu} = 1980 \text{ cm}^{-1}$) ist die NN-Schwingung um 15 cm^{-1} zu kleineren Werten verschoben, der N_2 -Ligand ist somit etwas stärker aktiviert.

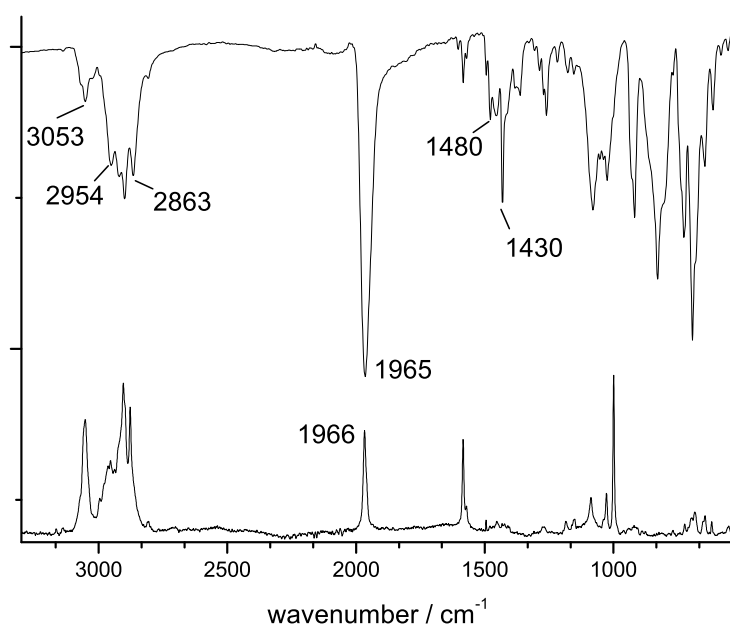


Abb. 8.3.: IR- (oben) und RAMAN-Spektrum (unten) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**).

8.1.3. NMR-Spektroskopie

Im ^{31}P -NMR Spektrum (Abb. 8.4) sind fünf Sets von dddd-Signalen bei -23.93 , -24.96 , 40.28 , 41.06 und 47.29 ppm zu erkennen. Alle Signale konnten anhand der Kopplungskonstanten und durch Hilfe von zweidimensionalen ^{31}P -HMBC-NMR Spektren identifiziert werden. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 8.3 dargestellt. Die Signale im negativen Bereich bei -23.93 und -24.96 ppm können den beiden Atomen P_a und P_b des

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

dmpm-Coliganden zugeordnet werden. Die beiden Atome koppeln untereinander mit einer Kopplungskonstante von $|J_{ab}| = 3.8$ Hz. Der Wert der Kopplungskonstante setzt sich aus einem negativen Anteil der metallvermittelten 2J -Kopplung und einem positiven Wert der ligandvermittelten 2J -Kopplung zusammen.^[15] Da beide 2J -Kopplungen einen ähnlichen Wert haben, ergibt sich für $|J_{ab}|$ ein kleiner Wert nahe $J_{ges} = 0$. Die negative Verschiebung der Signale stimmt mit der hohen abschirmenden Wirkung der Methylgruppen überein, ähnliche Werte wurden bei dem Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**24**) mit Signalen bei -22.5 und -23.5 ppm beobachtet. Das Signal bei 40.28 ppm kann dem Atom P_e in *trans*-Position zu N_2 zugeordnet werden. Das stark aufgespaltene dddd-Signal wird durch Kopplungen über das Metallzentrum mit den anderen vier P-Atomen in *cis*-Position hervorgerufen. Die Kopplungskonstanten liegen alle in einem ähnlichen Bereich von $^2J_{cis} = -20.8$ bis -27.3 Hz. Das Signal bei 41.06 ppm kann dem zweiten aromatischen P-Atom P_c zugeordnet werden, das bei 47.29 ppm dem Diisopropylphosphin P_d . Beide Atome koppeln mit drei anderen P-Atomen in *cis*-Position mit Kopplungskonstanten im Bereich von -20.8 bis -27.3 Hz. Außerdem gibt es die *trans*-Kopplung zu den gegenüber stehenden P-Atomen mit Kopplungskonstanten von 93.5 Hz beziehungsweise 86.8 Hz. Diese Kopplungen über das Metallzentrum zu einem Atom in *trans*-Position liegen für Mo(0)-Komplexe typischerweise im Bereich von 100 Hz.^[15]

Das ^1H -NMR Spektrum ist in Abbildung 8.5 mit den entsprechenden Vergrößerungen dargestellt. Eine genaue Zuordnung der Signale ist im Experimentellen Teil auf Seite 156 angegeben.

Tab. 8.3.: Kopplungskonstanten [Hz] und chemische Verschiebungen der Signale im ^{31}P -NMR Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**).

P-Atom	δ/ppm	P_a	P_b	P_c	P_d
P_a	-23.93				
P_b	-24.96	3.8			
P_c	41.06	93.5	-27.9		
P_d	47.29	-30.6	86.8	-12.6	
P_e	40.28	-20.8	-24.4	-27.3	-22.4

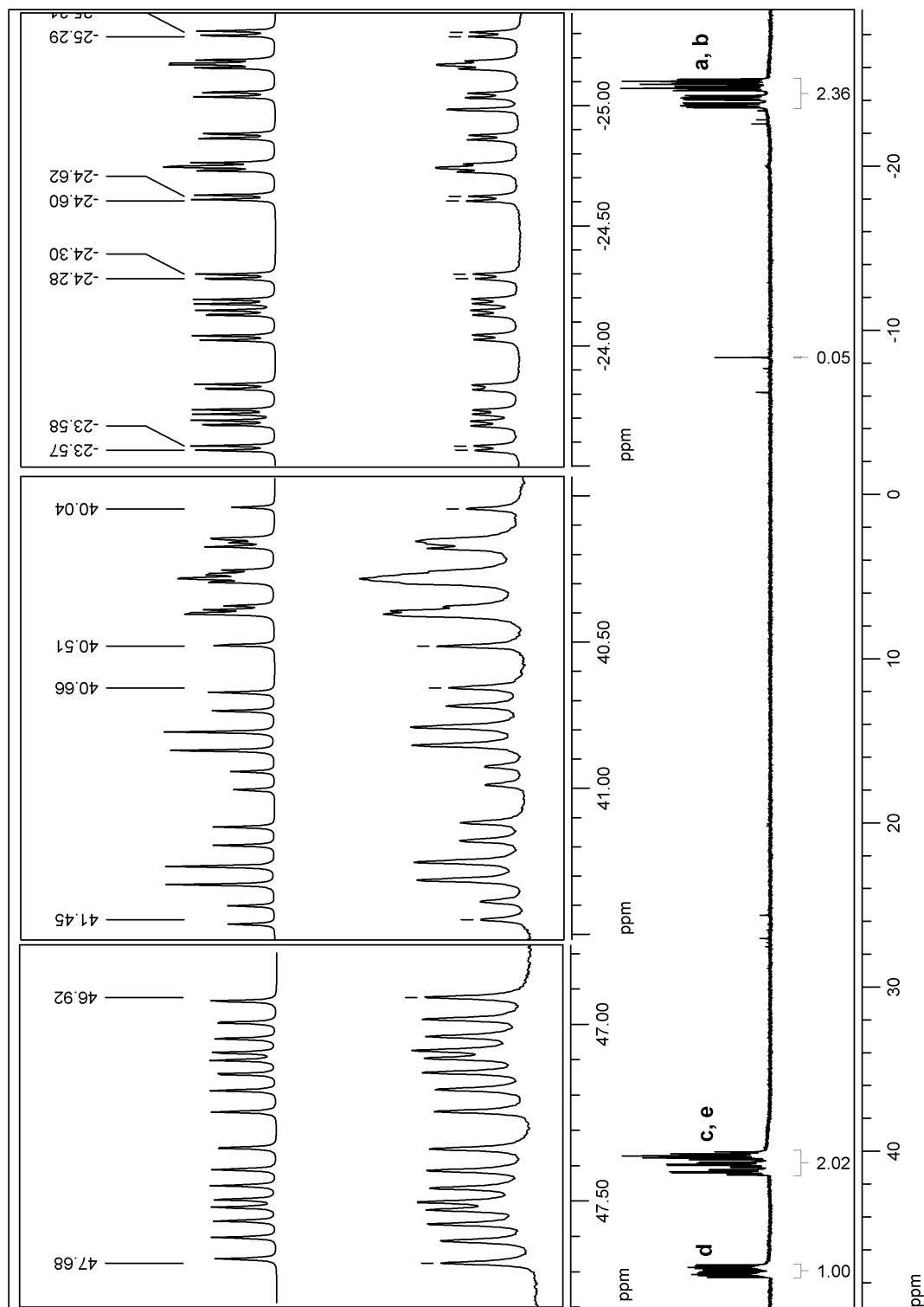


Abb. 8.4.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H-CPD}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**); gemessenes Spektrum (unten), Vergrößerungen der Signale (mittig) und Simulation (oben).

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl-/Diarylphosphin-Tripodliganden

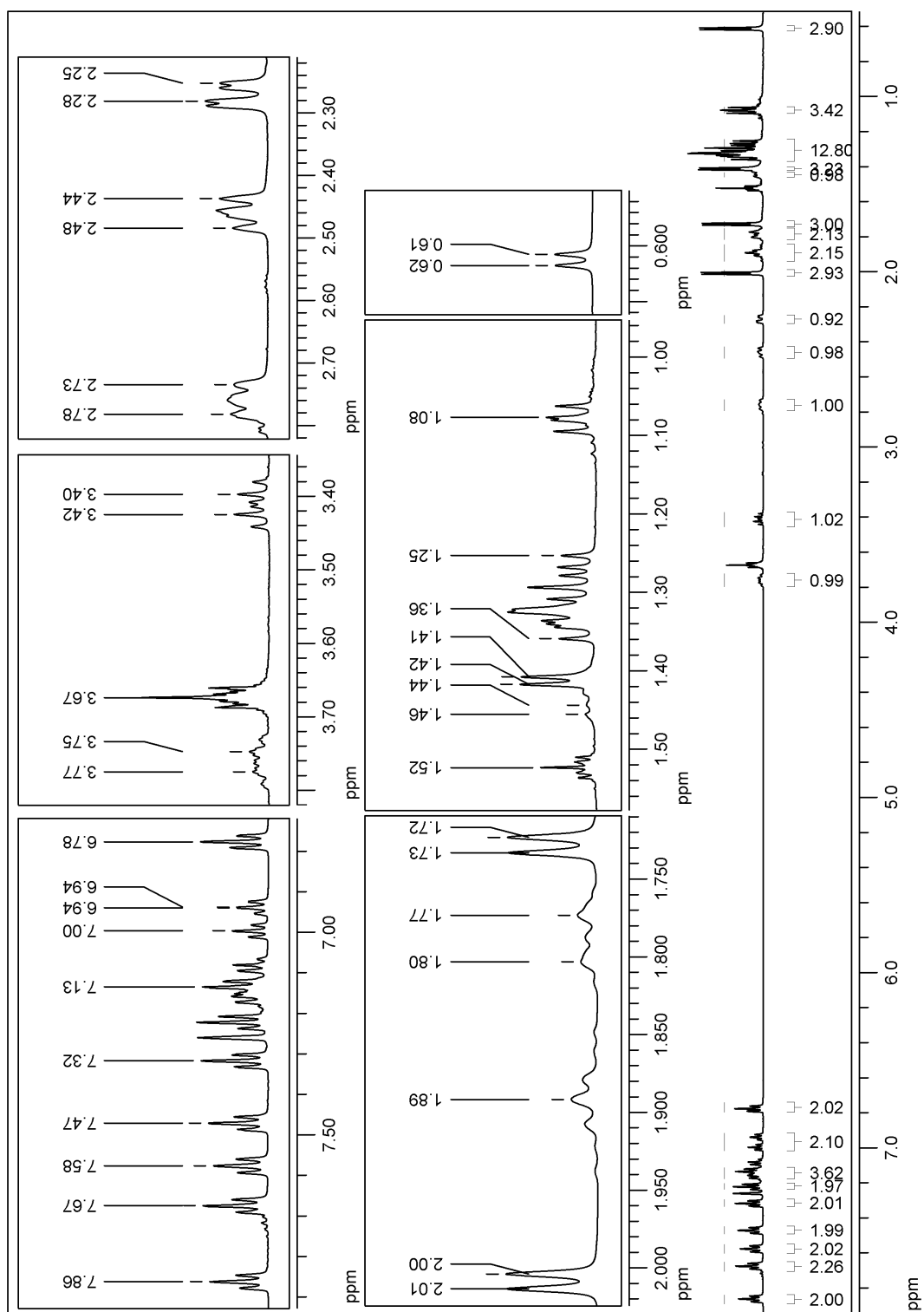


Abb. 8.5.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**); gemessenes Spektrum (unten), Vergrößerungen der Signale (oben, mittig). Eine Zuordnung der Signale ist bei der Beschreibung der Synthesen auf Seite 156 angegeben.

8.2. Reaktivität von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ mit Säuren

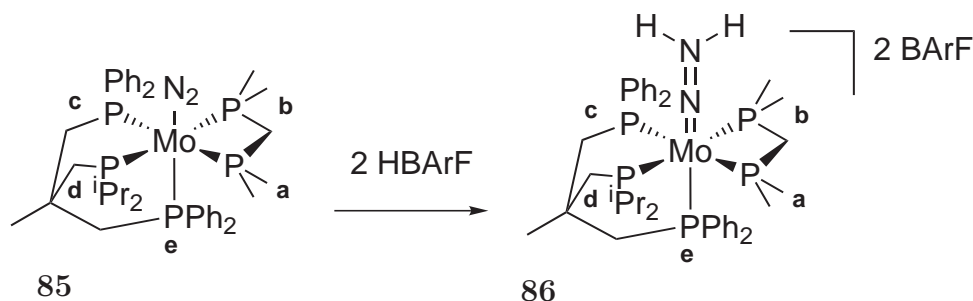


Abb. 8.6.: Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**) mit HBARf.

Die moderate Aktivierung des N_2 -Liganden in $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**) ermöglicht eine Protonierung, wobei der Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]^{2+}$ (**86**) gebildet wird. Die Reaktion gelang in einem NMR-Experiment durch Protonierung mit $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+[\text{BARf}]^-$ ($[\text{BARf}]^- = \text{Tetrakis}[3,5\text{-bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl}]\text{borat}$).^[157] Das Gegenion $[\text{BARf}]^-$ ist besonders schwach koordinierend, wodurch es zum Erhalt der Pentaphosphinumgebung beiträgt und besonders gut lösliche Komplexe bildet. Im ^{31}P -NMR konnte der komplette Erhalt der Pentaphosphinumgebung des Komplexes beobachtet werden.

Eine Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure, konzentrierter Schwefelsäure, 0.1 M HCl in THF oder wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure gelang hingegen nicht.^[18,158] Es bildete sich stets ein grüner, unlöslicher Feststoff, welcher NMR-Spektroskopisch nicht charakterisiert werden konnte. In den Schwingungsspektren konnten ebenfalls keine NNH_2 -Banden gefunden werden.

8.2.1. Schwingungsspektroskopie

Die zu erwartende Bande der NH-Schwingungen im Bereich von $3200\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ ist im IR-Spektrum nicht zu erkennen. Dies ist unter anderem auf die Kurzlebigkeit und Empfindlichkeit von **86** gegenüber Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Die N_2 -Bande bei 1965 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden; eine Umsetzung des N_2 -Komplexes hat also stattgefunden. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte direkt nach der Protonierung oder erst nach der NMR-Messung, es zeigten sich jedoch keine Unterschiede.

8.2.2. NMR-Spektroskopie

Aufgrund des höheren Oxidationszustandes des Molybdänzentrums kommt es zu einer Hochfeldverschiebung aller Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 8.7). Die einzelnen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 8.4 angegeben. Ein Vergleich der Verschiebungen zwischen dem N_2 -Komplex **85** und dem NNH_2 -Komplex **86** zeigt für die Signale P_a und P_b eine Änderung von $\Delta\delta = -5.0$ ppm und -7.2 ppm, für P_c und P_d ergibt sich $\Delta\delta = -17.5$ ppm und -12.0 ppm. Die größte Veränderung erfährt das Signal P_e in *trans*-Position zu N_2 bzw. NNH_2 mit $\Delta\delta = -46.7$ ppm. Sehr ähnliche Veränderungen der Verschiebung ergeben sich auch bei der Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**24**) zu $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]^{2+}$ (**26**). In dem AMM'XX'-Spektrum fallen jeweils zwei Signale zusammen, somit ergibt sich für die Coliganden-Signale $P_{a,b}$ eine Änderung von $\Delta\delta = -4.5$ ppm, für die PPh_2 -Gruppen $P_{c,d}$ $\Delta\delta = -18.0$ ppm und für P_e in *trans*-Position zum Stickstoffliganden $\Delta\delta = -44.4$ ppm.^[19]

Die Kopplung zwischen den beiden dmpm -Phosphingruppen $P_{a,b}$ liegt annähernd bei $J_{ab} = 0$ Hz und ist im NMR-Spektrum nicht mehr aufgelöst. Die beiden *trans*-Kopplungen J_{ac} und J_{bd} sind im Vergleich zu **85** um etwa 10 Hz kleiner. Die Kopplung zwischen P_a und P_e ist mit $J = -35.9$ Hz ebenfalls etwa 10 Hz kleiner als in Komplex **85**. Alle anderen Kopplungskonstanten liegen ungefähr im gleichen Bereich mit Änderungen von ca. ± 5 Hz.

Tab. 8.4.: Kopplungskonstanten [Hz] und chemische Verschiebung der Signale im ^{31}P -NMR Spektrums von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]^{2+}$ (**86**).

P-Atom	δ/ppm	P_a	P_b	P_c	P_d
P_a	-28.93				
P_b	-32.24	-			
P_c	24.51	85.8	-23.3		
P_d	35.24	-26.8	74.4	-18.6	
P_e	-6.53	-35.9	-24.4	-34.6	-26.5

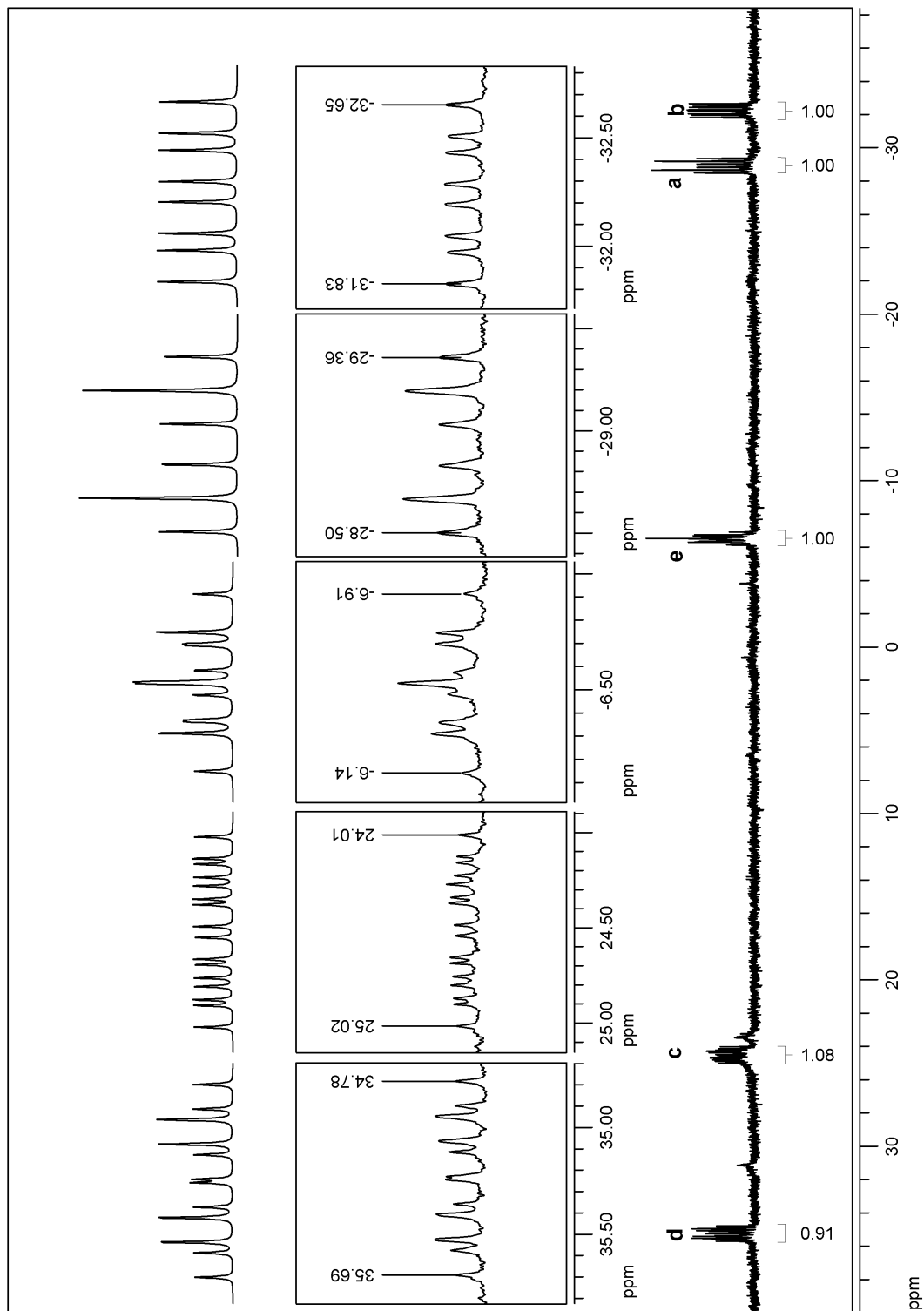


Abb. 8.7.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H-CPD}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]^{2+}$ (**86**); gemessenes Spektrum (unten), Vergrößerungen der Signale (mittig) und Simulation (oben).

8.3. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit dppm

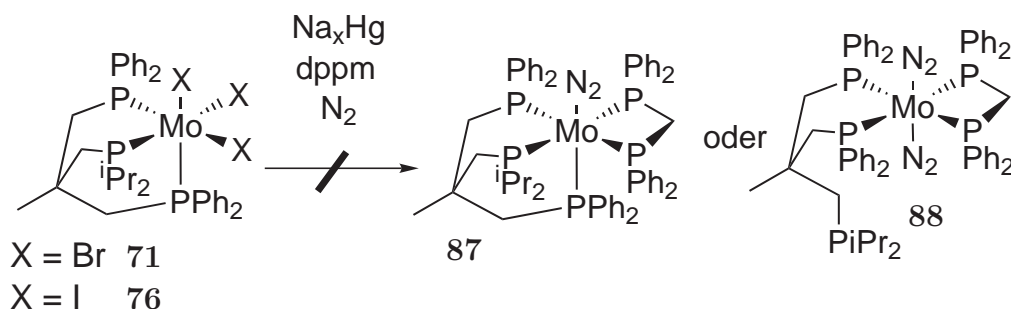


Abb. 8.8.: Reduktion der Molybdänvorstufen **71** oder **76** mit dem Coligand dppm.

Die Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-1)]$ (**76**) und $[\text{MoBr}_3(\text{trpd}-1)]$ (**71**) mit dppm unter N_2 -Atmosphäre führt nicht zu dem gewünschten Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (**87**) oder $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{dppm})]$ (**88**), sondern zu einem Komplex **89** ohne koordinierten N_2 -Liganden. Die im Folgenden diskutierten NMR-Spektren deuten auf einen Komplex mit Pentaphosphinumgebung hin. Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak von 1037.5 m/z, was genau einem Komplex $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ mit reiner Pentaphosphinumgebung entspricht. Der Ursprung für diesen ungewöhnlichen Komplex liegt in dem großen Raumbedarf der P^iPr_2 -Gruppe in Kombination mit dem ebenfalls größeren dppm. In dem Komplex kann aus sterischen Gründen kein N_2 koordiniert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt fast genau ein Äquivalent THF (Abb. 8.15). Somit könnte es sich um den Komplex **89a** mit Pentaphosphinumgebung und koordiniertem THF-Liganden handeln, wie in Abbildung 8.9 (links) dargestellt ist. Sollte jedoch aus sterischen Gründen kein N_2 koordiniert sein, so kann auch kein THF-Ligand binden. Zudem würde ein möglicher THF-Ligand durch N_2 ausgetauscht werden, da sich hier zusätzlich eine π -Rückbindung ausbilden kann. Die ^1H -NMR-Spektren von Proben, welche für längere Zeit unter trockenen Bedingungen gelagert wurden, weisen zudem keine THF-Signale auf. Gleichzeitig ändert sich das ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch nicht, was darauf schließen lässt, dass es sich bei dem THF um unkoordiniertes Lösungsmittel handelt. Andernfalls hätte eine Koordinationsänderung der verbliebenen Liganden im ^{31}P -NMR Spektrum sichtbar sein müssen.

Mögliche Strukturen für einen fünffach koordinierten Komplex sind in Abbildung 8.9 (mittig, rechts) dargestellt. Für fünffach koordinierte Molybdän(0)-Komplexe finden sich

8.3. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) mit dppm

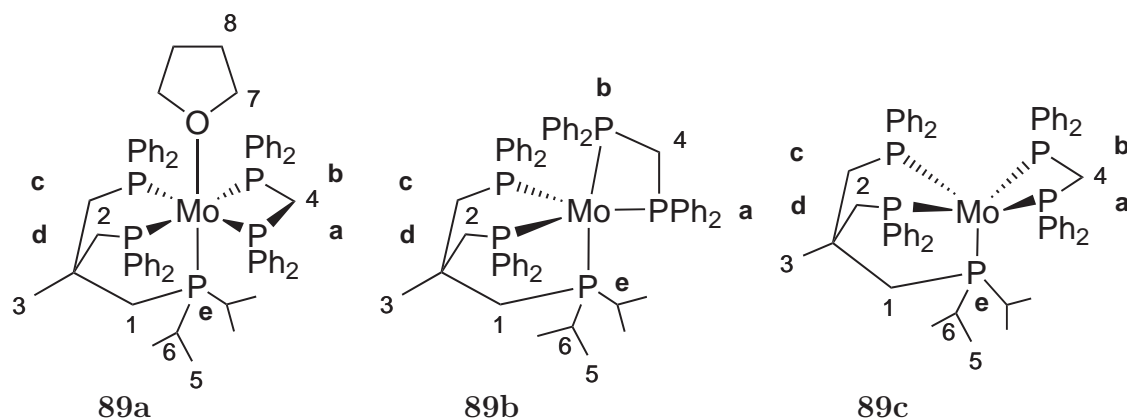


Abb. 8.9.: Mögliche Produkte der Reduktion von **71** oder **76** mit dppm.

nur wenige Beispiele in der Literatur. Alle bekannten Komplexe beinhalten jeweils nur vier Phosphin-Donorgruppen und einen Nicht-Phosphinliganden. Bekannte Komplexe sind $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})_2]$ ^[159] und $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$ ^[160]. Der Komplex $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$ liegt in einer trigonal-bipyramidalen Struktur vor, in welcher der Ethinligand eine äquatoriale Position einnimmt. Von dieser Struktur abgeleitet ergibt sich der Vorschlag für Komplex **89b**, welcher verzerrt trigonal-bipyramidal ist.

Eine weitere mögliche Struktur ist Komplex **89c**. Diese Struktur wurde aus der Komplexstruktur **89a**, ohne einen zusätzlichen THF-Liganden abgeleitet. Im Komplex **89c** liegt eine stark verzerrte Struktur vor. Die äquatoriale Ebene ist von dem großen P^iPr_2 -Liganden weg gewölbt. Die im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet ungewöhnlichen Kopplungskonstanten deuten auf eine starke Verzerrungen des Komplexes hin.

8.3.1. Kristallstruktur von [Mo(trpd-1)(dppm)]

Die Diffusion von Diethylether in eine THF-Lösung von Komplex **89** ergab Einkristalle, die für eine Strukturbestimmung genutzt werden konnten. Verschiedene Ansichten der Struktur sind in Abbildung 8.10 dargestellt. In der Tabelle 8.5 sind ausgewählte Winkel und Atomabstände angegeben. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 8.6 aufgelistet.

Tab. 8.5.: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] (oben) und Bindungswinkel [$^\circ$] (unten) der Kristallstruktur von [Mo(trpd-1)(dppm)] (**89**).

Mo-P(a)	2.4782(14)	Mo-P(b)	2.3986(13)
Mo-P(c)	2.3979(15)	Mo-P(d)	2.4511(16)
Mo-P(e)	2.5304(14)		
P(c)-Mo-C(60)	131.72	P(d)-Mo-C(60)	134.30
P(e)-Mo-C(60)	120.10		
P(e)-Mo-P(a)	105.81(5)	P(e)-Mo-P(b)	141.08(6)
P(c)-Mo-P(a)	166.48(5)	P(c)-Mo-P(b)	99.68(5)
P(d)-Mo-P(a)	104.24(5)	P(d)-Mo-P(b)	135.27(5)
P(e)-Mo-P(c)	84.51(5)	P(e)-Mo-P(d)	83.50(5)
P(c)-Mo-P(d)	85.32(5)	P(b)-Mo-P(a)	66.80(5)

Die Strukturanalyse bestätigt, dass es sich bei **89** um einen stark verzerrten Komplex mit einer reinen Pentaphosphinumgebung handelt. In der unteren Ansicht von Abbildung 8.10 ist eine verzerrte trigonal-bipyramidale Struktur zu erkennen. In dieser Ansicht liegt die P^1Pr_2 -Gruppe P_e in der xy-Ebene. Die Winkel [P(e)-Mo-P(b)] und [P(d)-Mo-P(b)] liegen bei 141° und 135° . Zusammen mit dem Tripodwinkel [P(e)-Mo-P(d)] = 83° spannen sie eine trigonale Grundfläche auf.

Die [P-Mo-P]-Winkel innerhalb des Tripods liegen mit 83 - 85° im selben Bereich wie in Komplex [Mo(N₂)(trpd-1)(dmpm)] (**85**). Der Bisswinkel [P(a)-Mo-P(b)] von dppm ist mit 66.8° ebenfalls ähnlich zu dem Bisswinkel von dmpm in **85**.

8.3. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) mit dppm

Tab. 8.6.: Kristallographische Parameter von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (**89**).

Molekül	89
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{65}\text{MoP}_5$
Molekulargewicht	1036.91
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/C$
Elementarzelle	$a = 12.3476(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 25.3230(19)$ Å $\beta = 95.107(7)^\circ$. $c = 18.3494(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	5714.7(7) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.205 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.405 mm ⁻¹
F(000)	2168
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³
Θ-Bereich	2.31 to 27.00°.
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 15, -32 ≤ k ≤ 32, -23 ≤ l ≤ 23
Beobachtete Reflexe	59603
Unabhängige Reflexe	12112 [R(int) = 0.0612]
Completeness to theta = 27.00°	97.1 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	12112 / 0 / 596
Goodness-of-fit on F^2	1.252
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0819, wR2 = 0.1801
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0916, wR2 = 0.1838
Extinktionskoeffizient	0.0065(4)
δF	1.388 and -0.746 e. Å ⁻³

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

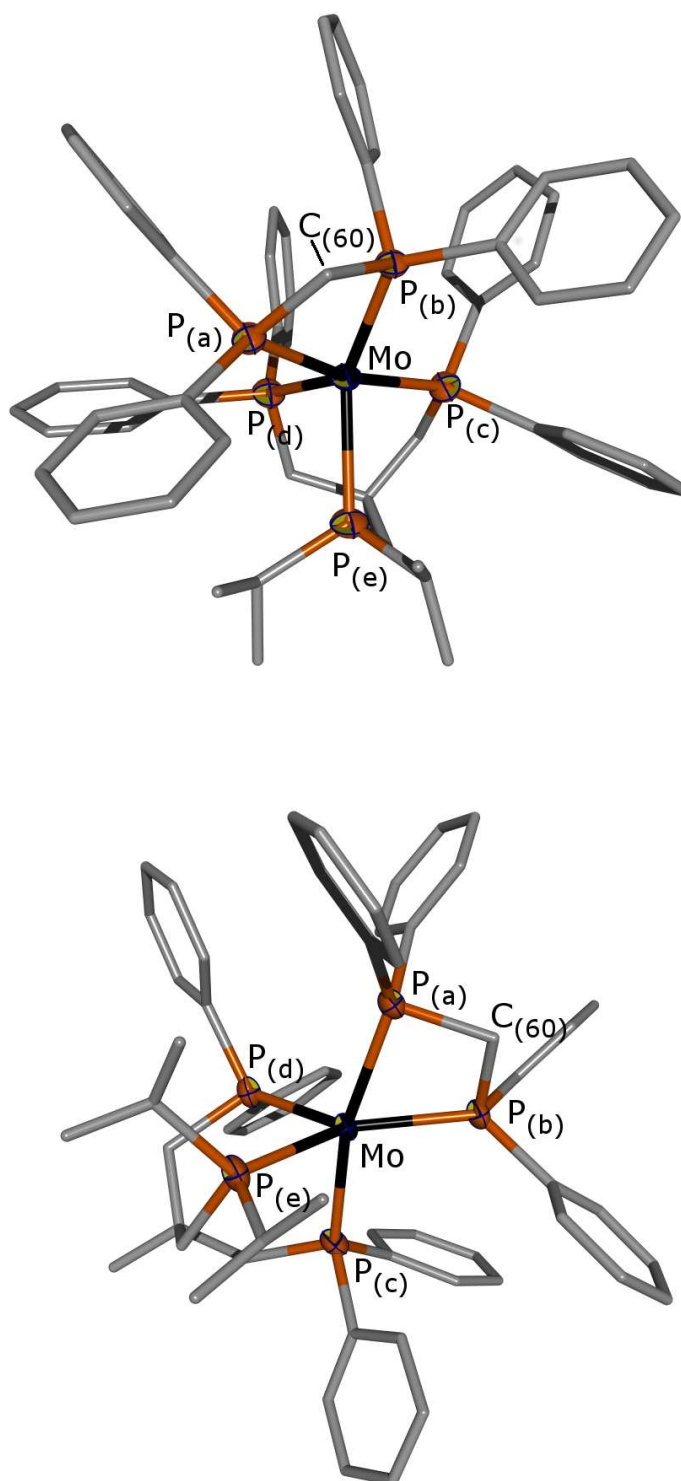


Abb. 8.10.: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (89).

8.3.2. Schwingungsspektroskopie

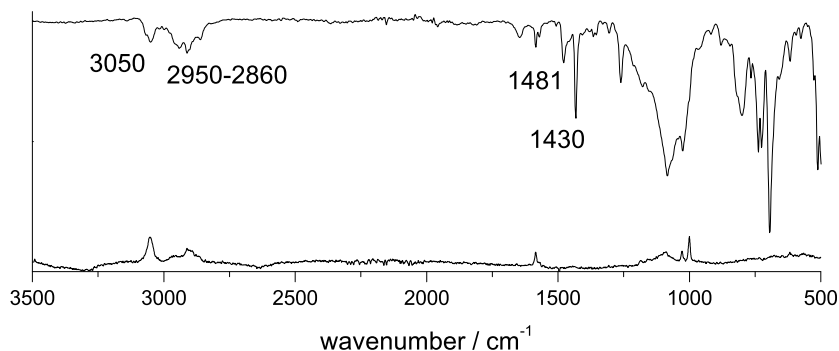


Abb. 8.11.: Schwingungsspektrum von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (**89**).

In dem Schwingungsspektrum von Komplex **89** sind keine N_2 -Banden in dem zu erwartenden Bereich zu erkennen (Abb. 8.11). Von Interesse sind zum einen die Banden bei 1481 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} , welche den P-Alkyl beziehungsweise P-Aryl Schwingungen zugeordnet werden können. Zum anderen die aromatischen CH-Schwingungen bei 3050 cm^{-1} und die alkyliischen CH-Schwingungen im Bereich von $2950\text{-}2860 \text{ cm}^{-1}$.

8.3.3. NMR Spektroskopie

In Abbildung 8.12 ist das ^{31}P -NMR des Produktes **89** dargestellt. Es sind drei Signale bei 48.6 ppm, 40.5 ppm und 33.7 ppm zu erkennen. Die Integralwerte entsprechen mit einem Verhältnis von 2:1.2:2 einem Komplex mit Pentaphosphinumgebung.

Die Signale wurden durch ein zweidimensionales ^{31}P -HMBC-NMR identifiziert. Das mittlere Tripletts entspricht dem Diisopropylphosphin P_e . Das Signal koppelt mit $J = -41.3 \text{ Hz}$ mit dem linken Signal, welches den PPh_2 -Gruppen P_c und P_d aus dem Tripodliganden zugeordnet werden kann. Die Kopplungskonstante $J = -41.3 \text{ Hz}$ entspricht somit einer *cis*-Kopplung zwischen P^iPr_2 und den beiden PPh_2 -Gruppen des Tripodliganden.

Das linke Signal (Dublett vom Tripletts) koppelt ebenfalls mit $J = -6.3 \text{ Hz}$ mit dem rechten Signal bei 33.7 ppm. Das Signal kann den beiden Atomen P_a und P_b des dppm-Liganden zugeordnet werden. Es erscheint als ein breites Singulett. In den schwach vorhandenen Schultern des Signals kann aber die Kopplungskonstante $J = -6.3 \text{ Hz}$ wieder gefunden werden. Hierbei handelt es sich um eine 2J *cis*-Kopplung zwischen den beiden dppm-Atomen P_a und P_b und den Tripodphosphinen P_c und P_d .

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

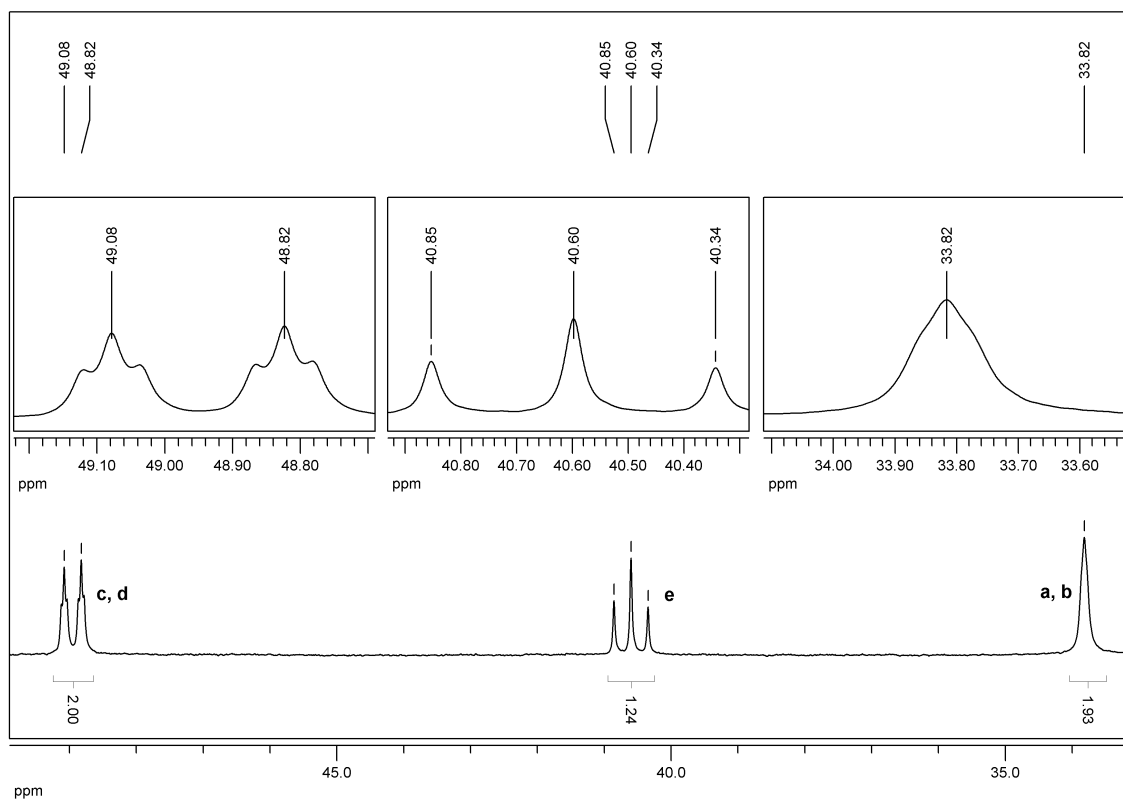


Abb. 8.12.: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (89).

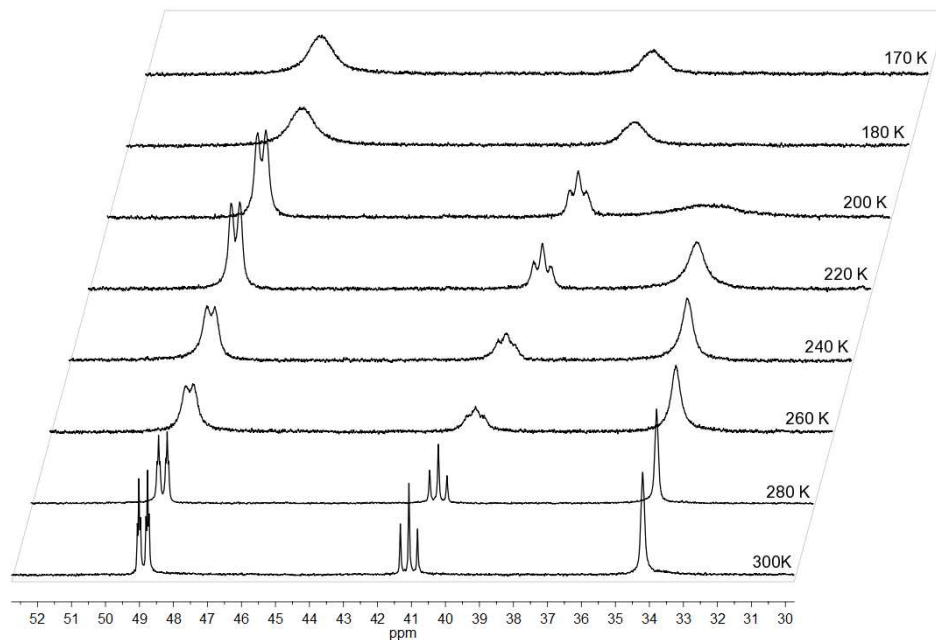


Abb. 8.13.: Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ 89 in $\text{THF}-d_8$.

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

Um das beobachtete asymmetrische Kopplungsmuster zu erklären, wurde das folgende Modell entwickelt: Unter der Annahme, dass die [P-Mo-P]-Tripodwinkel idealisiert genau bei 90° liegen, ergibt sich ein Vektor von dem apikalen C-Atom zum Molybdänatom. Wenn das dppm genau auf der Verlängerung dieses Vektors lokalisiert ist, ergibt sich zu allen drei Tripod-P-Atomen der gleiche Winkel $\alpha = \beta = 125.25^\circ$ (Abb. 8.14). Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der P^iPr_2 -Gruppe, ist von einer zusätzlichen Verzerrung des Komplexes in Lösung auszugehen. Der Winkel β , zwischen der P^iPr_2 -Gruppe und dppm, könnte somit größer als 125° sein und die Winkel α entsprechend kleiner.

Es ist bekannt, dass die Vorzeichen der Kopplungskonstanten von den jeweiligen Koordinationswinkeln der Liganden abhängen.^[15] Für *trans*-Kopplungen mit [P-Mo-P]-Winkeln nahe an 180° ergeben sich positive Kopplungskonstanten. Im Gegensatz dazu ergeben sich für *cis*-Kopplungen mit spitzen [P-Mo-P]-Winkeln negative Kopplungskonstanten. An einem gewissen Schwellenwert zwischen 180° und 90° muss es also einen Nulldurchgang geben, an dem die Kopplungskonstante den Wert $J = 0$ erreicht.

Für Komplex **89** ergibt sich genau diese Situation bei dem Winkel $\beta > 125^\circ$, wodurch keine Kopplung zwischen P_e und $P_{a,b}$ erkennbar ist. Zwischen den Atomen $P_{a,b}$ und $P_{c,d}$ sind hingegen Kopplungen sichtbar. Aufgrund des spitzeren Winkels $\alpha < 125^\circ$ ist die Kopplungskonstante J negativ.

Die in der Struktur von Komplex **89** gemessenen Winkel sprechen allerdings gegen diese Theorie. Es konnten die entsprechenden Winkel [P-Mo-C(60)] zwischen den drei Tripod-P-Atomen und dem zentralen dppm C-Atom bestimmt werden (Tab 8.5). Hierbei ergibt sich für den Winkel α zwischen den PPh_2 -Gruppen $P_{c,d}$ und dem C(60)-Atom ein Durchschnittswert von 132.5° . Für den Winkel β ergibt sich ein Wert von 120° .

Die tatsächlichen Bindungswinkel in Lösung können jedoch von den Winkeln in der Kristallstruktur abweichen, insbesondere da von einer Rotation des dppm-Liganden ausgegangen wird.

Das 1H -NMR Spektrum ist in Abbildung 8.15 dargestellt. Die verschiedenen Signale deuten ebenfalls auf eine κ^3 -Koordination von **trpd-1** und eine κ^2 -Koordination von dppm hin. Die Signale können wie folgt zugeordnet werden (Abb. 8.9): Im Bereich von 0.81-0.77 ppm befindet sich ein dd-Signal, welches sechs Protonen der CH_3 -Isopropylgruppen entspricht (H5). Im Bereich von 1.26-1.19 ppm (dd) befinden sich die restlichen sechs CH_3 -Isopropylprotonen (H5). Bei 1.26 ppm (s) sind die drei Protonen der Methylgruppe (H3) lokalisiert. Bei 1.58 ppm liegt ein Multipllett, welches den beiden Isopropylprotonen (H6) entspricht. Bei 1.62 ppm befindet sich ein Dublett, welches der

8.3. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) mit dppm

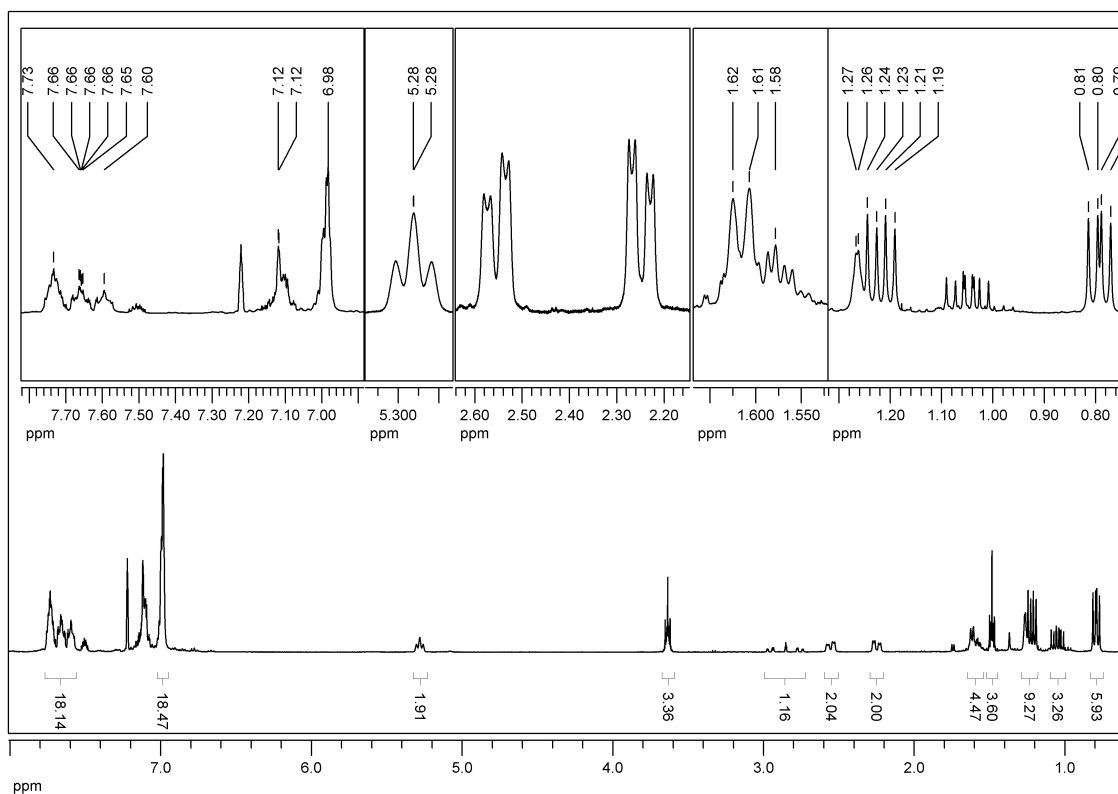


Abb. 8.15.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (89).

CH_2 -Gruppe (H1) entspricht. Im Bereich von 2.58-2.22 ppm ist das Signal der zwei CH_2 -Gruppen (H2) erkennbar. Das breite Triplet bei 5.28 ppm entspricht der CH_2 -Gruppe H4 des dppm. Die aromatischen Signale der insgesamt 40 Protonen liegen bei 6.98 und 7.73-7.60 ppm.

Zusätzlich sind die beiden Signale bei 1.48 und 3.64 ppm zu erkennen, welche fast genau einem Äquivalent THF entsprechen. Bei diesem THF handelt es sich um Lösungsmittel, wahrscheinlich kristallisiert mit dem Komplex, wie es auch in der Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (85) gefunden wurde.

Alle anderen Signale werden von unkoordiniertem Liganden hervorgerufen. Zum einen bei 2.98-2.73 ppm die CH_2 -Gruppen (H2) des unkoordinierten Liganden sowie ein Triplet bei 2.85 ppm, welches dem freien CH_2 -Gruppe des dppm entspricht. Im Bereich von 1.09-1.01 ppm befindet sich das Signal der unkoordinierten Isopropylprotonen.

8.4. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) mit PMe_2Ph

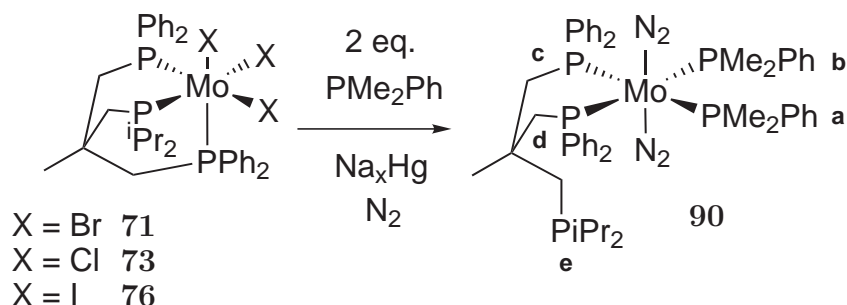


Abb. 8.16.: Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) mit PMe_2Ph unter N_2 -Atmosphäre.

Die Reduktion der Mo(III)-Komplexe **71**, **73** und **76** mit zwei Äquivalenten Dimethylphenylphosphin führte jeweils zu dem Bis(distickstoff)komplex $\text{trans}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**90**). In dem Komplex **90** ist der Tripodligand nur über die beiden PPh_2 -Gruppen an das Molybdänzentrum gebunden, die P^iPr_2 -Gruppe ist unkoordiniert. Es entsteht nur der *trans*-Bis(distickstoff)komplex mit zwei PMe_2Ph -Liganden in der äquatorialen Ebene. Ein *cis*-Komplex, wie von Kraher *et al.* beim Einsatz von PMe_2Ph als Coligand beobachtet, wurde nicht gebildet.^[98]

8.4.1. Schwingungsspektroskopie

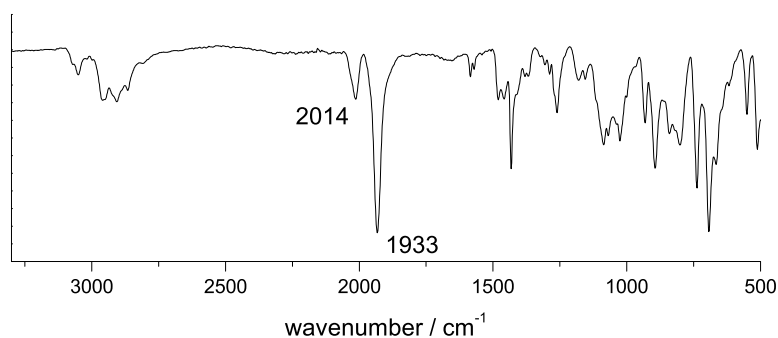


Abb. 8.17.: IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**90**).

Das Schwingungsspektrum in Abbildung 8.17 zeigt die antisymmetrische N_2 -Schwingung bei 1932 cm^{-1} und die symmetrische bei 2014 cm^{-1} . Die Intensitätenverteilung der beiden Banden weist eindeutig auf einen *trans*- N_2 -Komplex hin.

8.4.2. NMR-Spektroskopie

Im ^{31}P -NMR Spektrum (Abb. 8.19) zeigt sich ein AA'XX'-Kopplungsmuster, hervorgerufen durch vier koordinierte Phosphorkerne. Das Kopplungsmuster besteht aus zwei nahezu identischen Halbspektren, welche jeweils zwei P-Atomen zugeordnet werden können. Dem Signal bei 31.5 ppm können die beiden Arylphosphine $P_{c,d}$ und dem Signal bei 7.4 ppm die beiden Monophosphine $P_{a,b}$ zugeordnet werden. Im negativen Bereich des Spektrums sind noch die Signale für das unkoordinierte Diisopropylphosphin P_e bei -6.2 ppm und zwei Signale für etwa zwei Äquivalente überschüssigen Liganden **trpd-1** bei -7.7 ppm und -24.4 ppm vorhanden.

Nach Günther *et al.* können aus den jeweils zehn Linien eines AA'XX'-Halbspektrums die Kopplungskonstanten berechnet werden.^[161] In dem Fall von Komplex **90** beinhaltet ein Halbspektrum nur jeweils acht sichtbare Linien, da je zwei Linien aufeinander fallen. Durch die Methode von Günther *et al.* ist es möglich, das AA'XX'-Vierspinsystem als eine Überlagerung von Zweispinsystemen aufzufassen. Aus diesen Zweispinsystemen ergeben sich die Linien a* und b* und die Quartette c*, d*, e*, f* und g*, h*, i*, j*. In einer Hälfte des annähernd symmetrischen AA'XX'-Spektrums können diese Bezeichnungen (a*-j*) den Signalen zugeordnet werden. Dies ist dargestellt in Abbildung 8.18, die Signale c*d* bzw. e*-f* fallen nahezu ineinander. Zusätzlich werden die Verschiebungsdifferenzen N und L sowie die Kopplungskonstanten K und M definiert, welche in Beziehung zu den Daten des AA'XX'-Systems stehen.

$$N = a^* - b^*, K = g^* - h^* = i^* - j^*, M = c^* - d^* = e^* - f^*, \\ L = \sqrt{(c^* - f^*)(d^* - e^*)} = \sqrt{(g^* - j^*)(h^* - i^*)}$$

In Kombination mit den folgenden Gleichungen können so die Kopplungskonstanten des AA'XX'-Spektrums errechnet werden.

$$N = J_{bc/ad} + J_{bd/ac}, L = J_{bc/ad} - J_{bd/ac}, K = J_{cd} + J_{ab}, K = J_{cd} - J_{ab}$$

Die berechneten Konstanten sind in Tabelle 8.7 dargestellt. Zur Überprüfung der berechneten Werte wurde das AA'XX'-Spektrum simuliert und zur Kontrolle über dem gemessenen Spektrum dargestellt.

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

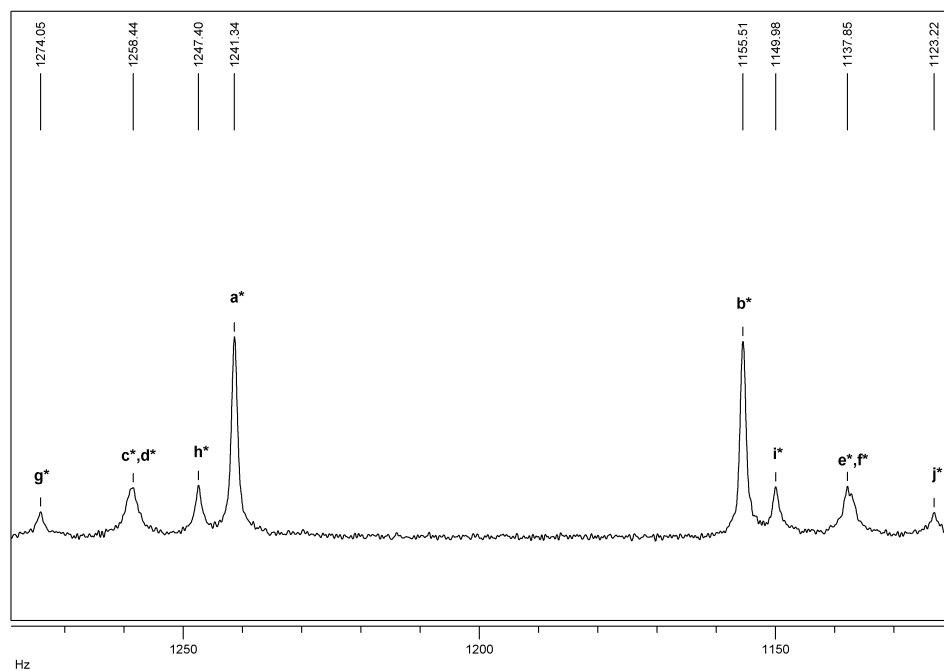


Abb. 8.18.: Zuordnung der Linien im AA'XX'-Halbspektrum von Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-1})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**90**).

Tab. 8.7.: Kopplungskonstanten [Hz] des AA'XX'-Spektrums von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-1})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**90**).

P-Atom	δ/ppm	P_a	P_b	P_c	P_d
P_a	7.40				
P_b	7.40	13.0			
P_c	31.50	103.6	-17.7		
P_d	31.50	-17.7	103.6	-13.7	
P_e	-6.17	-	-	-	-

8.4. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{trpd}-1)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) mit PMe_2Ph

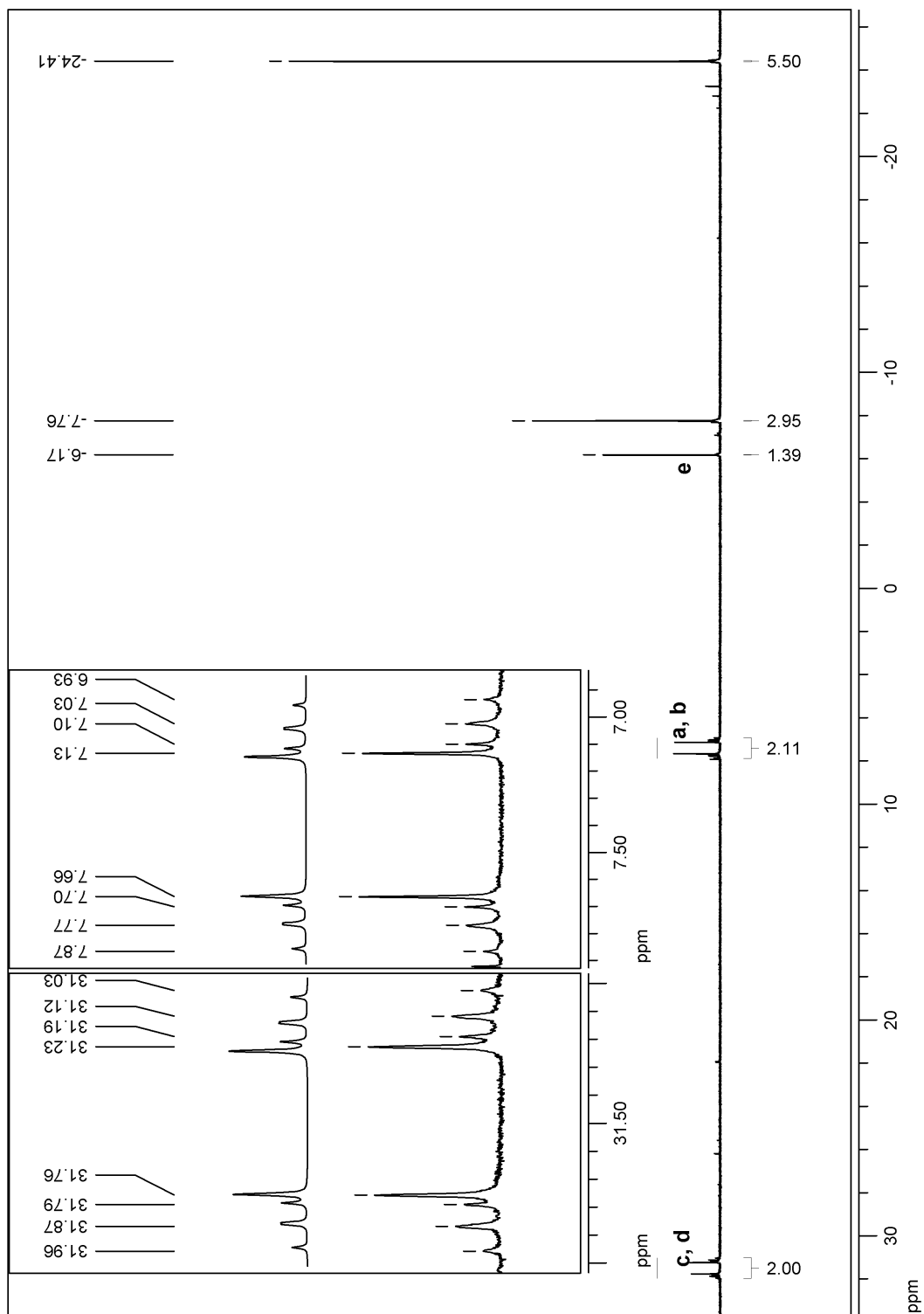


Abb. 8.19.: ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (90), das AA'XX'-Spektrum (mittig) und die Simulation (oben) sind vergrößert dargestellt.

8.5. Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-2)]$ mit dppm oder dmpm

Die Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-2)]$ (**77**) dppm ergab ein Gemisch aus zwei *trans*- N_2 -Komplexen mit jeweils vier koordinierten Phosphinen; jeweils eine Phosphingruppe des Tripodliganden ist unkoordiniert. Aufgrund der verschiedenen Donorgruppen von **trpd-2** gibt es zwei Koordinationsisomere. Zum einen gibt es den Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-2)(\text{dppm})]$ (**91a**), in welchem in der *xy*-Ebene die PPh_2 -Gruppe und eine P^iPr_2 -Gruppe von **trpd-2** sowie beide PPh_2 -Gruppen vom Coliganden dppm koordiniert sind und die weitere P^iPr_2 -Gruppe unkoordiniert ist. Der andere Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{iso-}\kappa^2\text{-trpd}-2)(\text{dppm})]$ (**91b**) beinhaltet zwei koordinierte P^iPr_2 -Gruppen und die beiden PPh_2 -Gruppen von dppm, die PPh_2 -Gruppe von **trpd-2** ist unkoordiniert.

Die Reduktion von Komplex **77** mit dem kleineren Coliganden dmpm lieferte ebenfalls ein Gemisch aus zwei *trans*- N_2 -Komplexen. Es bildet sich, wie zuvor beschrieben, der Komplex **92a** und der isomere Komplex **92b**.

Durch Integration im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte **91a** als das Hauptprodukt bei der Reduktion mit dppm ausgemacht werden, bei **92a** und **92b** konnte hingegen kein Mengenunterschied durch Integration festgestellt werden.

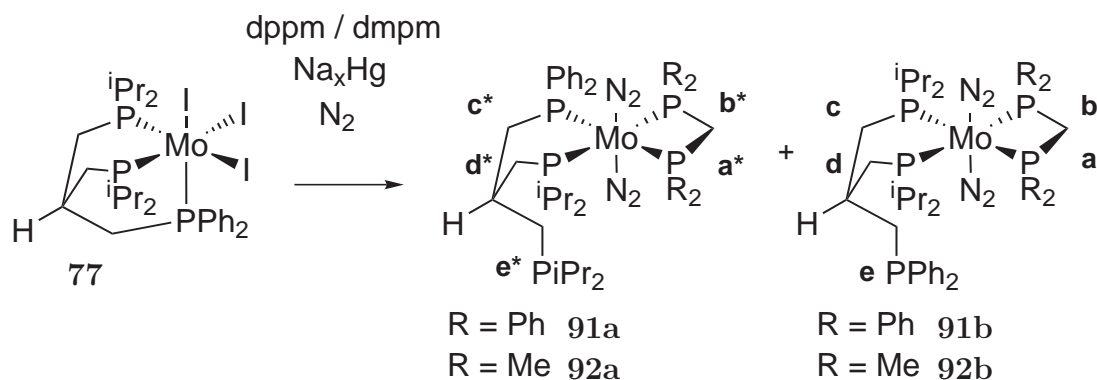


Abb. 8.20.: Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-2)]$ (**77**) mit dppm oder dmpm.

8.5.1. Schwingungsspektroskopie

In den IR-Spektren der beiden Produktgemische sind die Banden der antisymmetrischen und der symmetrischen N_2 -Streckschwingung an den zu erwartenden Lagen zu

8.5. Reduktion von $[\text{Mo}_3(\text{trpd}-2)]$ mit dppm oder dmpm

erkennen. Die beiden Isomere **91a** und **91b** enthalten eine bzw. zwei koordinierte Alkylphosphingruppen, die beiden Isomere **92a** und **92b** enthalten drei bzw. vier. Von beiden Produktgemischen konnten aufgrund von Verunreinigungen und Instabilität der Produkte keine RAMAN-Spektren erhalten werden.

Im oberen abgebildeten Spektrum von **92a** und **92b** ist auffälligerweise nur ein Produkt mit Schwingungen bei 1933 cm^{-1} und 2009 cm^{-1} erkennbar. Die Integration im NMR-Spektrum zeigte hingegen eine 1:1-Mischung von beiden Produkten **92a** und **92b**. Das Mischungsverhältnis der beiden Produkte kann somit durch das Schwingungsspektrum nicht bestätigt werden.

Das untere Schwingungsspektrum von **91a** und **91b** lässt auf eine Produktmischung schließen. Die Banden der symmetrischen N_2 -Streckschwingung sind im Bereich über 2000 cm^{-1} durch Überlagerung stark verbreitert. Es sind Banden bei 2010 , 2019 und 2027 cm^{-1} zu erkennen. In der Bande der antisymmetrischen Schwingung bei 1936 cm^{-1} ist eine Schulter zu größeren Wellenzahlen hin zu erkennen.

Der Einfluss der unterschiedlichen Anzahl von Alkylphosphindonoren auf die Aktivierung der N_2 -Liganden ist aufgrund der verschiedenen Mischungsverhältnisse der Produkte und zusätzlichen Verunreinigungen in den Spektren nicht zu erkennen.

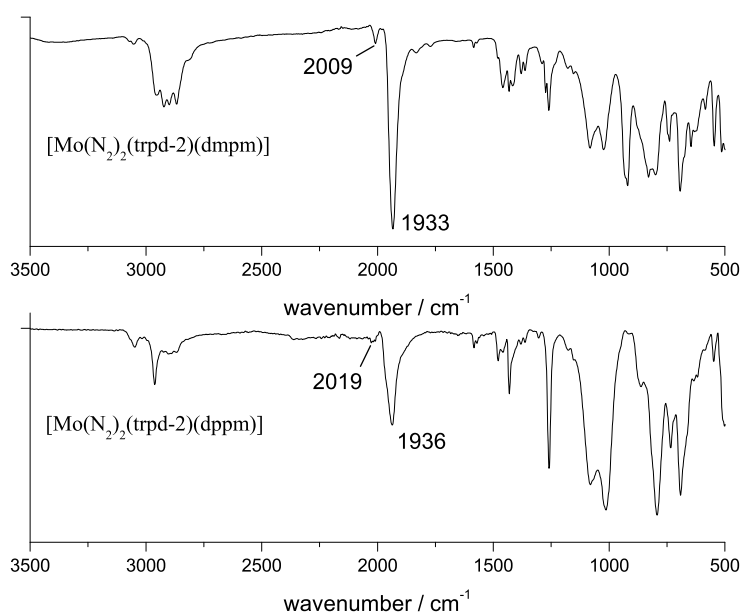


Abb. 8.21.: IR-Spektrum von **92** (oben) und IR-Spektrum von **91** (unten)

8.5.2. NMR-Spektroskopie

In den Abbildungen 8.22 und 8.23 sind die ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Produktgemische dargestellt. Die Komplexe **91a** und **92a** erzeugen vier Sets von ddd-Signalen, die Komplexe **91b** und **92b** mit einer höheren Symmetrie erzeugen AA'XX'-Spektren. Die genauen Werte der chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 8.8 angegeben. Die entsprechenden Bezeichnungen der Atome sind in Abbildung 8.20 dargestellt. Im Detail sind in Abbildung 8.22 die vier ddd-Sets bei 46.19, 40.18, 10.85, 9.20 ppm von **91a** in der oberen Vergrößerung dargestellt.

Das Signal bei 46.18 ppm ist der P^iPr_2 -Gruppe, das bei 40.18 ppm der PPh_2 -Gruppe und die Signale bei 10.85 und 9.20 ppm den PPh_2 -Gruppen des dppm zuzuordnen. Die Signale sind durch die *cis*-Kopplungen im Bereich von 10-20 Hz und durch die *trans*-Kopplung im Bereich von 100 Hz aufgespalten. Durch Integration zeigt sich, dass etwa ein sechsfacher Überschuss an **91a** gebildet wurde.

Das AA'XX'-Signal von **91b** ist in der mittleren Vergrößerung dargestellt. Die beiden Halbspektren liegen bei 44.25 ppm (P^iPr_2) und 9.40 ppm (PPh_2). Die Signale sind nur schwach ausgeprägt und verschwinden fast im Untergrundrauschen. Das Signal bei 9.40 ppm fällt zudem genau mit einem ddd-Signal zusammen. Die mittleren Signale der AA'XX'-Halbspektren mit der größten Intensität sind jedoch gut zu erkennen. Das Signal für die unkoordinierte P^iPr_2 -Gruppe liegt bei 3.6 ppm, die unkoordinierte PPh_2 -Gruppe liegt bei -20.89 ppm außerhalb der Abbildung.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 8.23) von **92a** und **92b** zeigt starke Verunreinigungen durch unkoordinierten **trpd-2**-Liganden im negativen NMR-Bereich, aber auch durch unbekannte Spezies im positiven NMR-Bereich. Dennoch ist es anhand der Kopplungskonstanten möglich, die vier ddd-Signale und die zwei AA'XX'-Halbspektren zu identifizieren.

In den oberen Vergrößerungen sind die ddd-Signale dargestellt, in den mittleren Vergrößerungen die AA'XX'-Signale. Die Aufspaltung und Lage der Signale ist im Vergleich zu Abbildung 8.22 ähnlich. Ein großer Unterschied besteht jedoch in der Lage der Signale des Coliganden dmpm. Die ddd-Signale liegen bei -17.89 und -20.77 ppm, das AA'XX'-Signal bei -21.74 ppm. Im negativen Bereich sind zudem die Signale der unkoordinierten Tripod-Donorgruppen P^iPr_2 bei -5.65 ppm und PPh_2 bei -22.86 ppm zu erkennen.

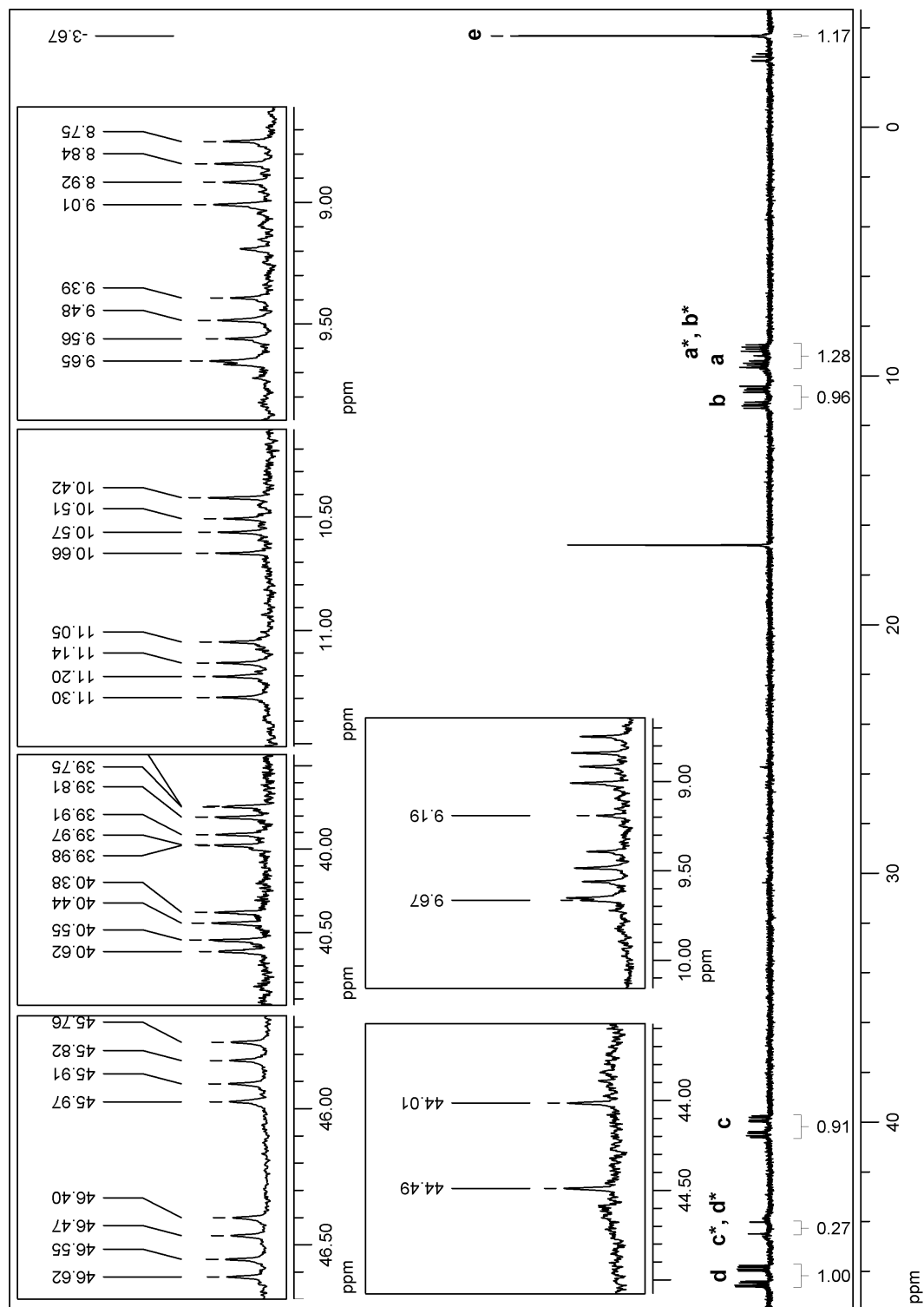


Abb. 8.22.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H-CPD}\}$ -NMR-Spektrum von den trpd-2 -Komplexen mit dppm **91**; Vergrößerungen der Signale des AA'XX'-Spektrums von **91b** (Mitte) und Vergrößerungen der ddd-Signale von **91a** (oben).

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

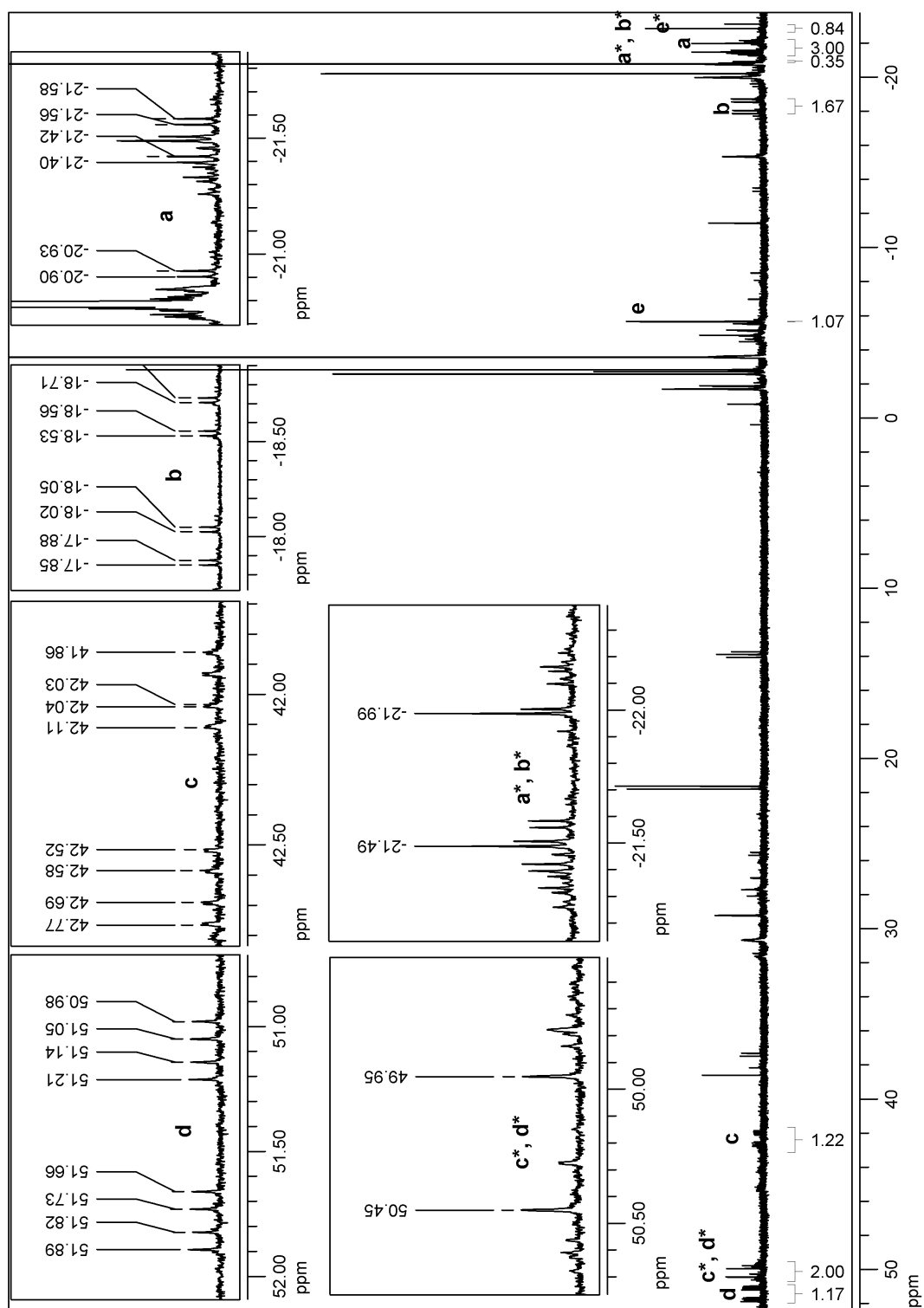


Abb. 8.23.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H-CPD}\}$ -NMR-Spektrum von den trpd-2 -Komplexen mit dmpm 92 ; Vergrößerungen der Signale des $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrums von 92b (Mitte) und Vergrößerungen der ddd -Signale von 92a (oben).

Tab. 8.8.: Kopplungskonstanten [Hz] und chemische Verschiebungen [ppm] der Signale in den ^{31}P -NMR Spektren von **91** und **92**.

	P-Atom	δ / ppm	P_a	P_b	P_c	P_d
91a	P_a	9.20				
	P_b	10.85	15.1			
	P_c	40.18	104.5	-24.7		
	P_d	46.19	-27.1	102.8	-10.6	
	P_e	-3.67	-	-	-	-
91b	P_a	9.40				
	P_b	9.40	15.2			
	P_c	44.25	102.9	-25.9		
	P_d	44.25	-25.9	102.9	-12.9	
	P_e	-20.89	-	-	-	-
92a	P_a	-20.77				
	P_b	-17.89	4.1			
	P_c	42.70	106.0	-28.3		
	P_d	51.52	-26.4	110.2	-11.5	
	P_e	-5.65	-	-	-	-
92b	P_a	-21.74				
	P_b	-21.74	7.6			
	P_c	50.20	107.7	-27.1		
	P_d	50.20	-27.1	107.74	-10.8	
	P_e	-22.80	-	-	-	-

8.6. Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-3)]$ mit dppm oder dmpm

Die Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-3)]$ (**78**) mit den Coliganden dppm oder dmpm führte zu den *trans*- N_2 -Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-3)(\text{diphos})]$ (diphos = dppm: (**93**), dmpm: (**94**)) mit einem unkoordiniertem Tripod-Arm.

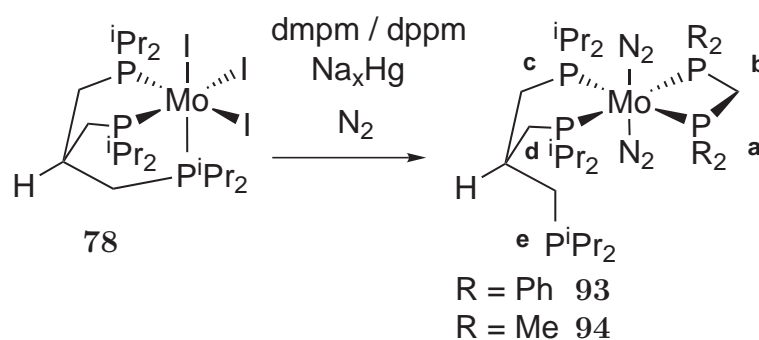


Abb. 8.24.: Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-3)]$ (**78**) mit dppm oder dmpm.

8.6.1. Schwingungsspektroskopie

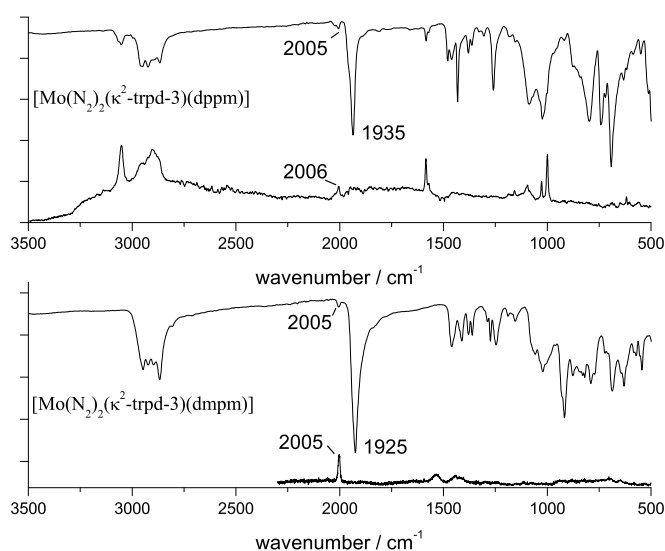


Abb. 8.25.: IR- und RAMAN-Spektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-3)(\text{dppm})]$ (**93**) (oben) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-3)(\text{dmpm})]$ (**94**) (unten).

8.6. Reduktion von $[\text{Mol}_3(\text{trpd}-3)]$ mit dppm oder dmpm

In den Schwingungsspektren (Abb. 8.25) zeigen sich klar die symmetrischen und antisymmetrischen N_2 -Streckschwingungen für Komplex **93** bei 2005 cm^{-1} und 1935 cm^{-1} und für Komplex **94** bei 2005 cm^{-1} und 1925 cm^{-1} . Im direkten Vergleich ist gut der Einfluss der unterschiedlichen Anzahl an Alkylphosphindonoren durch die Coliganden dmpm und dppm (**93**: 2, **94**: 4) auf die N_2 -Aktivierung zu erkennen. Die antisymmetrische Streckschwingungen ist bei Komplex **94** um 10 cm^{-1} kleiner als bei Komplex **93**. Die symmetrischen Streckschwingung liegen jedoch beide bei gleichen Werten (2005 cm^{-1}).

8.6.2. NMR-Spektroskopie

Die Komplexe **93** und **94** ergeben jeweils ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Muster im ^{31}P -NMR-Spektrum. Bei dem dppm-Komplex **93** zeigen sich die beiden Halbspektren bei 44.14 ppm und 9.50 ppm , bei dem dmpm-Komplex **94** bei 49.81 ppm und -21.75 ppm . Die unkoordinierte P^iPr_2 -Gruppe liegt bei -5.66 ppm beziehungsweise bei -6.06 ppm . In beiden Spektren ist noch unkoordinierter Ligand **trpd-3** bei -2.82 ppm zu erkennen. Die Kopplungskonstanten der $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektren sind in Tabelle 8.9 angegeben.

Die Komplexe **93** und **94** entsprechen den Komplexen **91b** und **92b** mit Ausnahme der unkoordinierten Phosphingruppen. Dies kann durch einen Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren bestätigt werden, die Werte stimmen sehr gut überein (siehe Tab. 8.8 und Tab. 8.9).

Tab. 8.9.: Kopplungskonstanten [Hz] und chemische Verschiebungen [ppm] der ^{31}P -NMR Spektren.

	P-Atom	δ/ppm	P_a	P_b	P_c	P_d
93	P_a	9.50				
	P_b	9.50	9.5			
	P_c	44.14	102.1	-25.3		
	P_d	44.14	-25.3	102.1	-12.9	
	P_e	-6.08	-	-	-	-
94	P_a	-21.75				
	P_b	-21.75	8.4			
	P_c	49.81	107.6	-26.9		
	P_d	49.81	-26.9	107.6	-10.2	
	P_e	-3.67	-	-	-	-

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

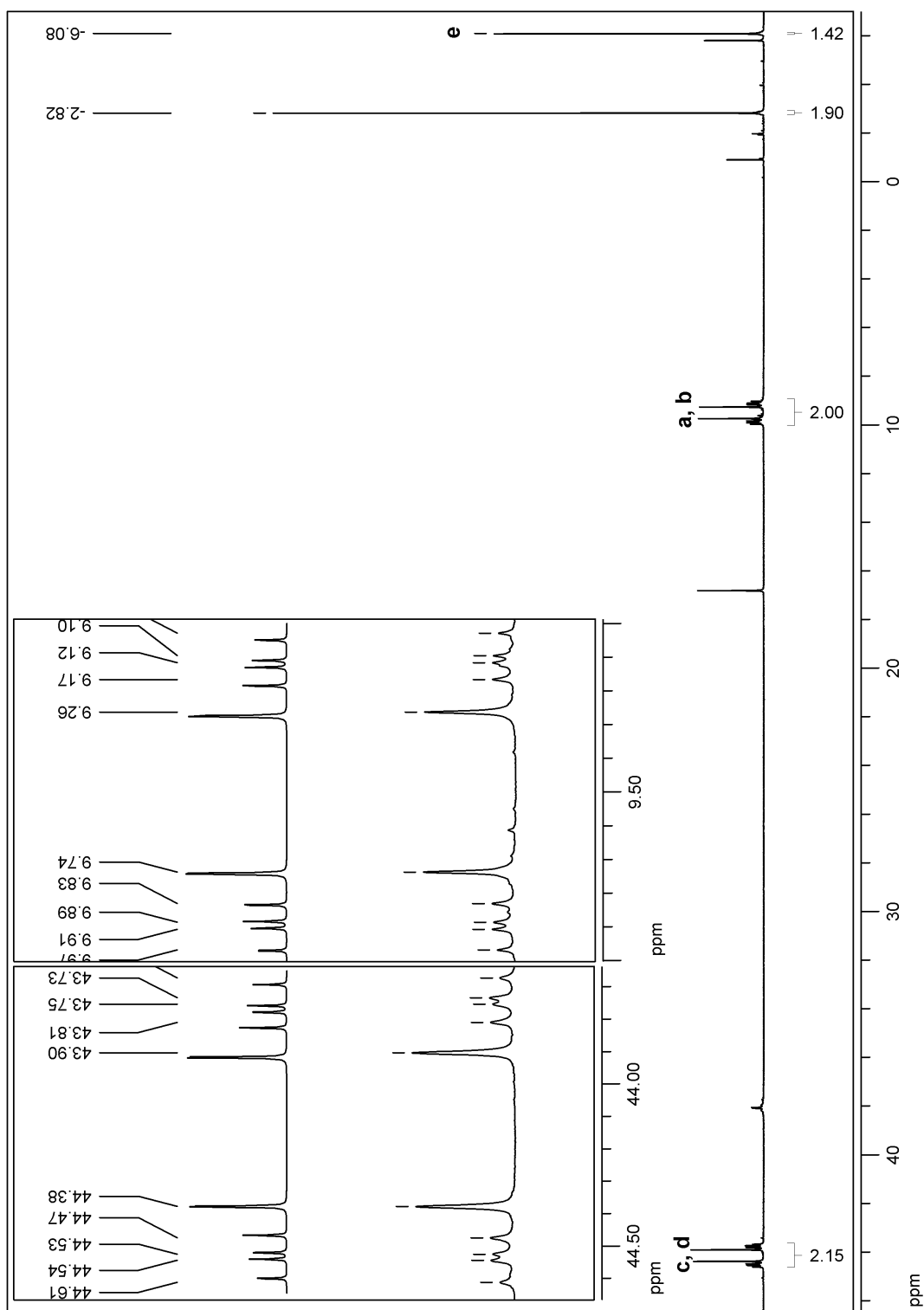


Abb. 8.26.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H-CPD}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3})(\text{dppm})]$ (**93**), in den Vergrößerungen sind die AA'XX'-Halbspektren (mittig) und deren Simulation (oben) abgebildet.

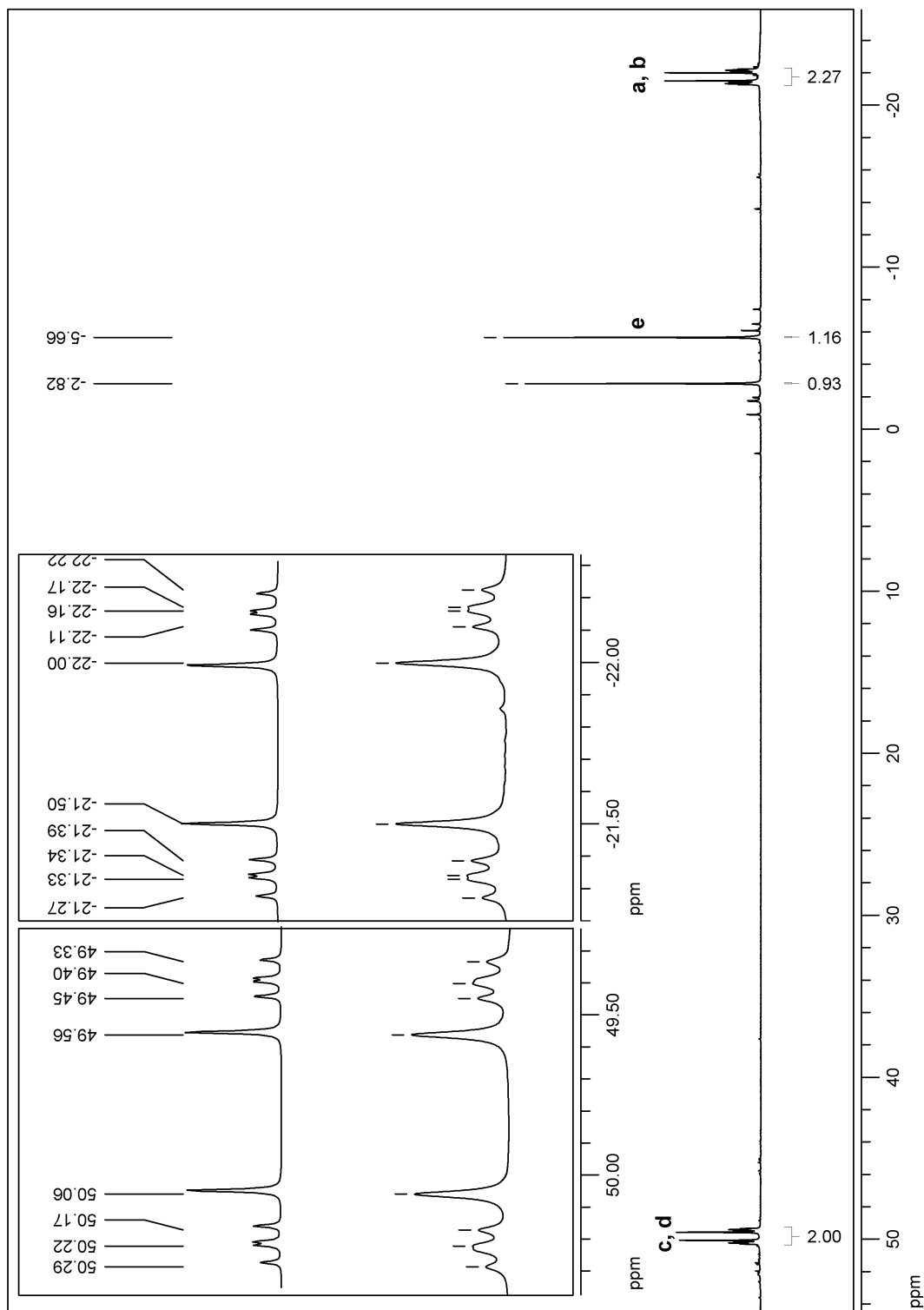


Abb. 8.27.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H-CPD}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3})(\text{dmpm})]$ (94), in den Vergrößerungen sind die AA'XX'-Halbspektren (mittig) und deren Simulation (oben) abgebildet.

8.7. Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{thf})(\text{tdppmm})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) mit dmpm

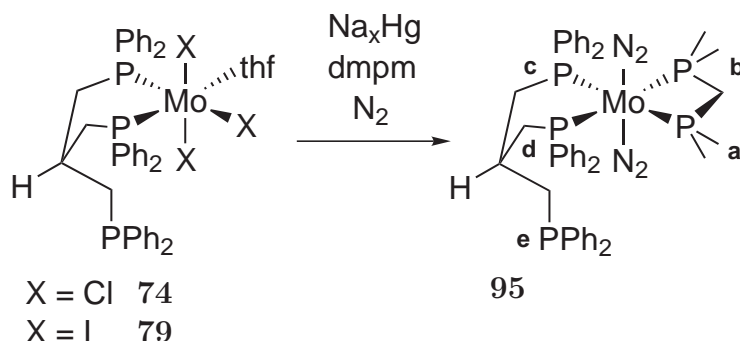


Abb. 8.28.: Reduktion von **74** oder **79** mit dmpm .

Die Reduktion der Cl- oder I-Vorstufen $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ (**74**) und $[\text{MoI}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ (**79**) mit dmpm ergab stets den *trans*- N_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-tdppmm})(\text{dmpm})]$ (**95**). Eine Koordination des dritten Tripodarmes während der Reduktion fand nicht statt.

8.7.1. Schwingungsspektroskopie

Im IR- und RAMAN-Spektrum (Abb. 8.29) sind die zu erwartenden Banden für die N_2 -Streckschwingungen bei 2018 cm^{-1} und 1938 cm^{-1} vorhanden. Im Vergleich zu dem Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3})(\text{dppm})]$ (**93**), mit ebenfalls zwei Alkylphosphinen, zeigt sich für die antisymmetrische N_2 -Schwingung ein annähernd gleicher Wert, der Wert der symmetrischen N_2 -Schwingung ist in **93** hingegen um 13 cm^{-1} kleiner.

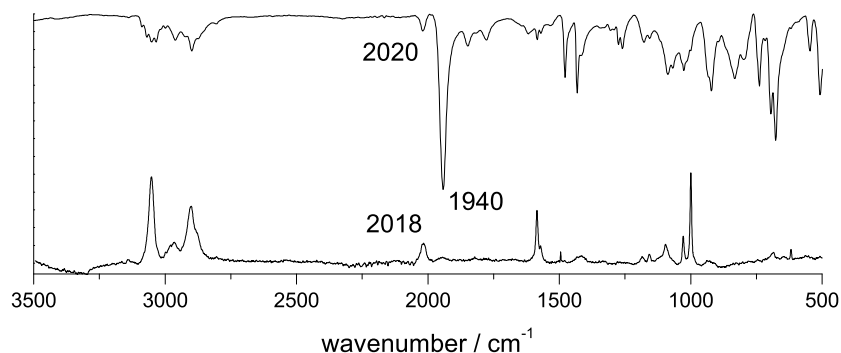


Abb. 8.29.: IR- und RAMAN-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-tdppmm})(\text{dmpm})]$ (**95**).

8.7.2. NMR-Spektroskopie

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 8.30) sind die zwei AA'XX'-Halbspektren bei 44.18 ppm ($P_{c,d}$) und -18.56 ppm ($P_{a,b}$) sowie das freie P_e bei -22.90 ppm zu erkennen, außerdem ist noch freier Ligand **tdppmm** bei -25.35 ppm vorhanden. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 8.10 angegeben. Auffällig sind die unterschiedlichen Integralwerte der beiden Halbspektren, das Signal der beiden Tripod-Phosphine $P_{c,d}$ hat nur 65% der Intensität von $P_{a,b}$.

Tab. 8.10.: Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-tdppmm})(\text{dmpm})]$ (**95**).

P-Atom	δ / ppm	P_a	P_b	P_c	P_d
P_a	-18.56				
P_b	-18.56	1.5			
P_c	44.18	110.2	-27.9		
P_d	44.18	-27.9	110.2	-11.5	
P_e	-22.90	-	-	-	-

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

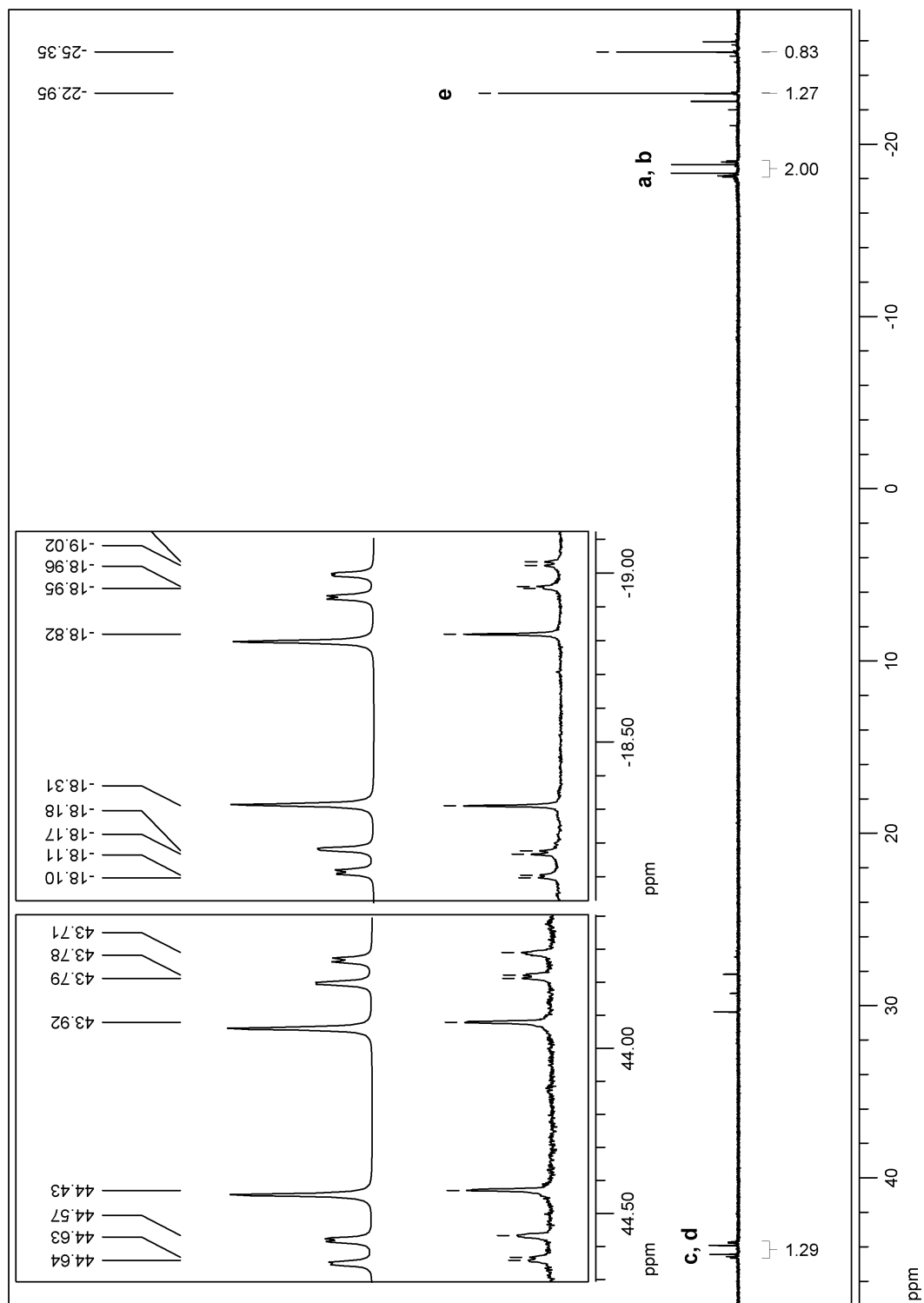


Abb. 8.30.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H-CPD}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-tdppmm})(\text{dmpm})]$ (**95**), in den Vergrößerungen sind die AA'XX'-Halbspektren (mittig) und deren Simulation (oben) abgebildet.

8.8. Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\text{HP}_3\text{Cy})]$ (**75**) mit dmpm

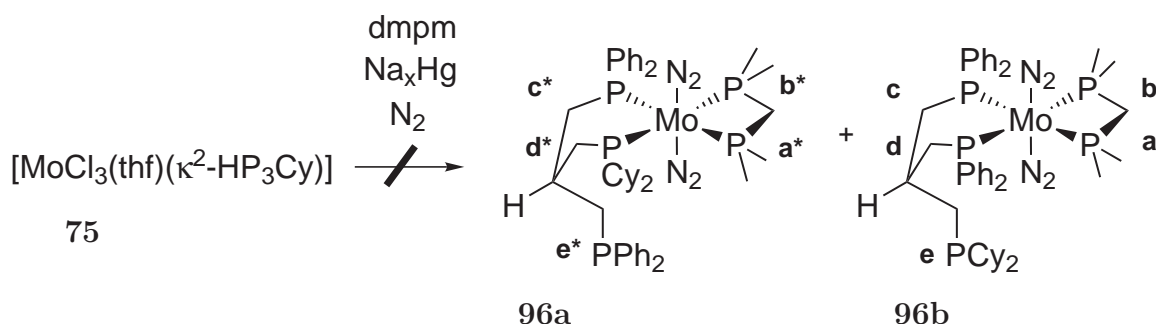


Abb. 8.31.: Reduktion von **75** mit dmpm.

Die Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\text{HP}_3\text{Cy})]$ (**75**) mit dmpm ergab ein stark verunreinigtes Produkt. Zu erwarten wäre ein Produktgemisch aus Bis(dinitrogen)komplexen ähnlich zu den Komplexen mit dem gemischten Tripod **trpd-2** (**92**). Die möglichen Produkte **96a** und **96b** sind in Abbildung 8.31 dargestellt.

Die NMR-Spektren konnten aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen nicht ausgewertet werden.

8.8.1. Schwingungsspektroskopie

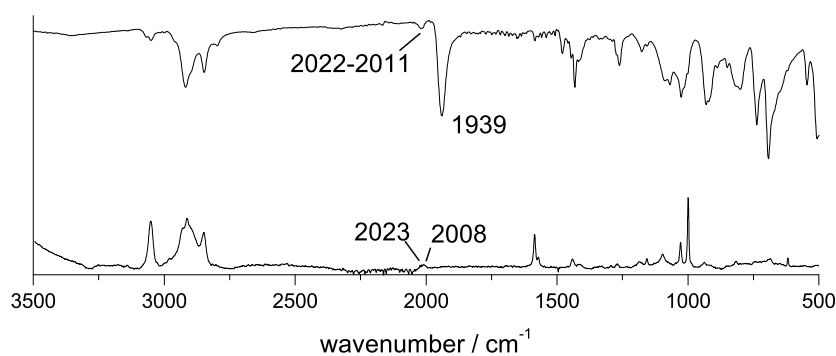


Abb. 8.32.: IR- und RAMAN-Spektrum des Reduktionsproduktes von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\text{HP}_3\text{Cy})]$ (**75**) mit dmpm.

Im IR-Spektrum zeigt sich eine Bande bei 1939 cm^{-1} , welche einer antisymmetrischen N_2 -Schwingung zugeordnet werden kann. Im Bereich von $2022\text{-}2011\text{ cm}^{-1}$ liegt eine breite Bande, die der symmetrischen N_2 -Schwingung zugeordnet werden kann. Ein Vergleich

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

mit Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{tdppmm})(\text{dmpm})]$ (**95**) zeigt sehr ähnliche Banden bei 1937 cm^{-1} und 2018 cm^{-1} . Somit handelt es sich bei dem Produkt wahrscheinlich um einem symmetrischen Komplex **96b** mit zwei koordinierten PPh_2 -Gruppen als Hauptprodukt.

8.9. Diskussion

Mit dem Neopentyl-Tripodligand **trpd-1** mit zwei PPh_2 -Gruppen und einer P^iPr_2 -Endgruppe konnte durch Reduktion der Mo(III)-Vorstufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-1)]$ (**76**) mit dem Coliganden dmpm der Mono(distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (**85**) hergestellt werden. Der Komplex **85** zeigt eine NN-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1965\text{ cm}^{-1}$, womit es sich um eine moderate Aktivierung des N_2 -Liganden handelt.^[58] Durch zweifache Protonierung mit der Säure HBArF konnte der NNH_2 -Komplex **86** generiert werden, im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt sich ein vollständiger Erhalt der Pentaphosphinumgebung.

Bei der Reduktion der Mo(III)-Vorstufe mit dem Coliganden dppm bildete sich der Komplex $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (**89**) mit einer reinen Pentaphosphinumgebung, jedoch ohne koordinierten Distickstoff. Mit zwei Äquivalenten des Monophosphins PMe_2Ph bildete sich hingegen der Bis(distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**90**) mit unkoordinierter P^iPr_2 -Gruppe.

Die unterschiedlichen Ergebnisse zeigen, dass die Bildung der N_2 -Komplexe in Kombination mit **trpd-1** stark abhängig von der Größe und der Art des verwendeten Coliganden ist. Nur die Reduktion mit dem kleinen dmpm -Liganden ermöglichte einen N_2 -Komplex mit Pentaphosphinumgebung. Bei der Reduktion mit dppm bildete sich hingegen ein Pentaphosphinkomplex, in welchem es durch die Kombination der P^iPr_2 -Gruppe mit dem größeren dppm aus sterischen Gründen nicht mehr zur Koordination eines sechsten Liganden kommen kann. Auch die Monophosphine PMe_2Ph haben aufgrund der Phenylgruppe einen höheren sterischen Anspruch, sodass sich kein Pentaphosphinkomplex bilden kann. Im Gegensatz zur Reduktion mit dem zweizähligen Coliganden dppm ist in diesem Falle die Bildung des Bis(distickstoff)komplexes favorisiert. Diese Beobachtung lassen darauf schließen, dass die einzelnen Reduktionsschritte auf dem Weg zum Molybdän(0)-Komplex möglicherweise von der Zähigkeit der Coliganden beeinflusst werden. Somit ist bei der Verwendung des monodentaten Liganden die Dekoordination der P^iPr_2 -Gruppe möglich, bei der Verwendung des bidentaten dppm hingegen nicht.

In früheren Arbeiten von Kraher *et al.* zeigte sich bei der Synthese von N_2 -Komplexen mit dem gemischten P/N-Tripodliganden $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{NEt}_2)$ eben-

falls, dass die NEt_2 -Gruppe mit reinen σ -Donoreigenschaften nicht in *trans*-Position zu N_2 koordiniert wurde. Stattdessen bildete sich bei der Reduktion mit dem Coliganden dppm ein Bis(distickstoff)komplex mit freier NEt_2 -Gruppe ähnlich zu Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**90**).^[98] Umso erstaunlicher ist es, dass sich bei der Reduktion von **76** mit dppm nicht ebenfalls ein Bis(distickstoff)komplex mit freier P^iPr_2 -Gruppe bildet.

In dem dmpm -Komplex **85** ist die P^iPr_2 -Gruppe in der xy -Ebene in *cis*-Position zu N_2 koordiniert, ein anderes Isomer mit der P^iPr_2 -Gruppe in *trans*-Position zum N_2 -Liganden bildet sich nicht. Diese Favorisierung einer Konfiguration kann elektronischen Ursprungs sein, somit sorgt ein π -Akzeptor wie die PPh_2 -Gruppe in *trans*-Position zu N_2 für eine größere Stabilisierung des N_2 -Komplexes als ein reiner σ -Donor, wie es die P^iPr_2 -Gruppe ist.

Auch sterische Gründe sind für die Favorisierung dieses Isomers zu beachten. Aktuelle Arbeiten von Broda *et al.* mit einem siliziumbasierten Tripodliganden mit einer PMe_2 - und zwei PPh_2 -Donorgruppe zeigen in ähnlichen N_2 -Komplexen nicht die selektive Bildung eines Isomers.

Die Tripodliganden **trpd-2** (zwei P^iPr_2), **trpd-3** (drei P^iPr_2) und **tdppmm** (drei PPh_2), welche alle auf einem Isobutylgrundgerüst basieren, konnten nicht im κ^3 -Modus an $\text{Mo}(0)$ - N_2 -Komplexe koordiniert werden. Die Reduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-X)]$ ($X = 2$ (**77**), 3 (**78**)) sowie von $[\text{MoX}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ ($X = \text{Cl}$ (**74**), I (**79**)) ergab mit beiden Coliganden dmpm und dppm stets Bis(distickstoff)komplexe mit einem unkoordiniertem Tripodarm. Die Größe des Coliganden scheint somit keinen Einfluss auf die Koordination der Isobutyltripods zu haben. Aufgrund der fehlenden Methylgruppe im Vergleich zum Neopentylgrundgerüst weist das Isobutylgrundgerüst eine höhere Flexibilität auf. Diese Flexibilität und die damit einhergehende mangelnde Forcierung einer tridentaten Koordination scheinen der Ursprung der Tendenz zur κ^2 -Koordination zu sein. Dies zeigt sich insbesondere im Vergleich der Koordination der beiden Tris-(diphenylphosphin)liganden $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (**tdppmm**) und dessen Neopentylvariante $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (**tdppme**): Der Ligand **tdppme** koordiniert im κ^3 -Modus an $\text{Mo}(0)$,^[19] **tdppmm** hingegen nur im κ^2 -Modus. Hierbei ist noch darauf hinzuweisen, dass **tdppme** bereits auf $\text{Mo}(\text{III})$ -Stufe in dem Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{tdppme})]$ dreifach koordiniert ist, während **tdppmm** auf $\text{Mo}(\text{III})$ -Stufe nur zweifach koordiniert werden konnte. In früheren Arbeiten von Stephan *et al.* wurde bereits auf die Wichtigkeit der vollständigen Koordination von tridentaten Liganden auf der $\text{Mo}(\text{III})$ -Stufe vor der Reduktion

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

zum N_2 -Komplex hingewiesen.^[13] Hier konnte der Ligand $PyN(CH_2PPh_2)_2$ ($pyNP_2$) auf der Mo(III)-Stufe nur zweifach an $[MoBr_3(thf)_3]$ koordiniert werden, nach der Reduktion ergab sich der Bis(distickstoff)komplex $[Mo(N_2)_2(\kappa^2-pyNP_2)(dppe)]$. Die Struktur des Liganden $pyNP_2$ ähnelt einem Isobutylgerüst auf Basis eines tertiären Amins, auch hier ergibt sich eine verringerte Forcierung einer κ^3 -Koordination. Somit liegt der Ursprung der κ^2 -Koordination von **tdppmm** wahrscheinlich bereits in der Mo(III)-Stufe. Eine nachträgliche Koordination der dritten PPh_2 -Gruppe findet während der Reduktion nicht statt. Der größere Raumbedarf der P^iPr_2 -Donorgruppen scheint hingegen keinen Einfluss auf die Koordination der Isobutyltripods an Molybdän(0) zu haben, da alle drei Isobutyltripods gleich reagieren.

8.9.1. Schwingungsspektren der Stickstoffkomplexe

In Tabelle 8.11 sind die Werte der symmetrischen und antisymmetrischen N_2 -Schwingungen der in dieser Arbeit hergestellten Komplexe aufgelistet. Zusätzlich ist die Anzahl der koordinierten Alkylphosphine angegeben. Zum Vergleich wurden noch die von Krahmer *et al.* hergestellten Mono(distickstoff)komplexe und die literaturbekannten Bis(distickstoff)komplexe $[Mo(N_2)_2(dppe)]$ und $[Mo(N_2)_2(depe)]$ hinzugefügt.^[19,91,162]

Tab. 8.11.: Tabellarische Übersicht der NN-Schwingungen im IR- und RAMAN-Spektrum.

N_2 -Komplex	IR/ cm^{-1}	RA cm^{-1}	Anzahl P_{Alkyl}
$[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (85)	1965	1966	3
$[Mo(N_2)(tdppme)(dmpm)]^{[19]}$ (24)	1979	1980	2
$[Mo(N_2)(tdppme)(dppm)]^{[19]}$ (25)	2035	2040	0
$[Mo(N_2)_2(dppe)_2]^{[91]}$	2033 s / 1980 as		0
$[Mo(N_2)_2(\kappa^2-trpd-2)(dppm)]$ (91)	2019 s / 1936 as		2 / 1
$[Mo(N_2)_2(\kappa^2-trpd-2)(dmpm)]$ (92)	2009 s / 1933 as		4 / 3
$[Mo(N_2)_2(\kappa^2-trpd-1)(PMe_2Ph)_2]$ (90)	2014 s / 1932 as		1-2
$[Mo(N_2)_2(\kappa^2-tdppmm)(dmpm)]$ (95)	2018 s / 1937 as	2018	2
$[Mo(N_2)_2(\kappa^2-HP_3Cy)(dmpm)]$ (96)	2018 s / 1939 as	2018	2
$[Mo(N_2)_2(\kappa^2-trpd-3)(dppm)]$ (93)	2005 s / 1935 as	2006	2
$[Mo(N_2)_2(\kappa^2-trpd-3)(dmpm)]$ (94)	2005 s / 1925 as	2005	4
$[Mo(N_2)_2(depe)_2]^{[162]}$	2003 s / 1932 as	1999	4

Von den Mono(distickstoff)komplexen zeigt der Komplex $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (**85**) mit drei Alkylphosphin-Donorgruppen die höchste Aktivierung. Die zusätzliche P^iPr_2 -Gruppe bewirkt eine Verschiebung der N_2 -Bande um -14 cm^{-1} im Vergleich zu $[Mo(N_2)(tdppme)(dmpm)]$ (**24**). Die Verstärkung der N_2 -Aktivierung und gleichzeitige

Abnahme der NN-Schwingungsfrequenz, mit zunehmender Anzahl an Alkylphosphin-Donorgruppen, ist graphisch in Abbildung 8.33 dargestellt.

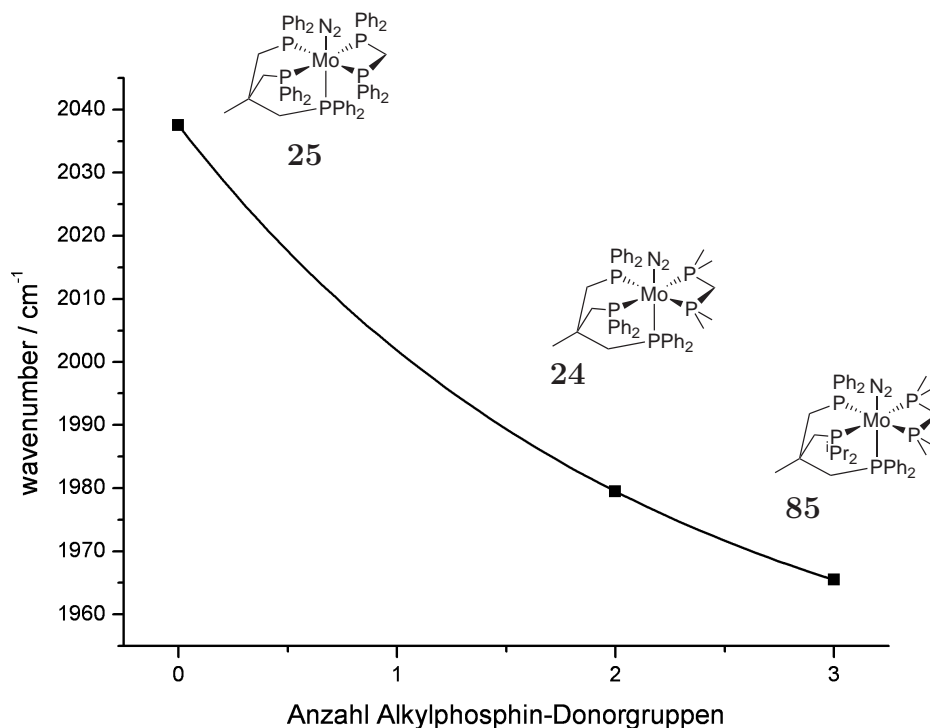


Abb. 8.33.: Abhängigkeit der NN-Schwingung von der Anzahl der Alkylphosphin-Donorgruppen in den Mono(distickstoffkomplexen) **25**, **24** und **85**.

Alle anderen dargestellten Komplexe sind Bis(distickstoff)komplexe. Die Intensitäten der Schwingungen im IR-Spektrum, große Intensität für die antisymmetrische N_2 -Schwingung und kleine Intensität für die symmetrische N_2 -Schwingung stimmen mit den bekannten Werten für Bis(distickstoff)komplexe mit zweizähligen Phosphinliganden qualitativ überein.^[91,162] Bei den Komplexen **91** und **92** mit **trpd-2** handelt es sich um Produktgemische, der Einfluss der P_{Alkyl} -Anzahl ist somit nicht eindeutig zu erkennen.

Die Abhängigkeit der antisymmetrischen N_2 -Schwingung von der Anzahl der Alkylphosphin-Donorgruppen ist graphisch im oberen Teil von Abbildung 8.34 dargestellt. Die geringste Aktivierung in der Graphik zeigt der Komplex $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ mit vier Arylphosphin-Donorgruppen. Die Komplexe **95** und **93** mit jeweils zwei P_{Alkyl} -Donorgruppen zeigen eine antisymmetrische NN-Schwingung im Bereich von 1935 - 1937 cm^{-1} . Auch die beobachtete Schwingung von Komplexgemisch **91** passt in die-

8. Distickstoffkomplexe mit Dialkyl/-Diarylphosphin-Tripodliganden

sen Bereich. Des Weiteren zeigt das Spektrum von Komplex **90** eine antisymmetrische NN-Schwingung bei 1932 cm^{-1} . Der Komplex **90** beinhaltet zwei PMe_2Ph -Coliganden, die Anzahl der Alkyldonorgruppen ist somit in etwa etwas unter zwei.

Komplex **94** mit **trpd-3** und **dmpm** hat mit vier P_{Alkyl} -Donorgruppen die höchste Aktivierung mit einer Bande bei 1925 cm^{-1} . Der direkte Vergleich der Komplexe **94** mit **93**, welche sich nur durch den Coliganden **dppm** bzw. **dmpm** unterscheiden, zeigt einen Unterschied von 10 cm^{-1} . Bei den Mono(distickstoff)komplexen von Kraemer *et al.* bewirkte der Wechsel von **dppm** zu **dmpm** einen Unterschied von 60 cm^{-1} .^[19] Der Unterschied in Bis(distickstoff)komplexen ist somit sehr viel geringer als in Mono(distickstoff)komplexen.

Die Abhängigkeit der symmetrischen N_2 -Schwingung von der Anzahl der Alkylphosphin-Donorgruppen ist graphisch im unteren Teil von Abbildung 8.34 dargestellt. Auch hier ist ein genereller Trend zu einer NN-Schwingung bei kleineren Wellenzahlen mit zunehmender Anzahl an Alkylphosphin-Donorgruppen erkennbar.

Auffällig sind die großen Unterschiede zwischen den Komplexen **95** und **93**. Beide Komplexe beinhalten je zwei Alkylphosphin-Donorgruppen, jedoch einmal in Komplex **95** in Form von zwei PPh_2 -Gruppen in **tdppmm** und zwei PMe_2 -Gruppen aus dem **dmpm**, in Komplex **93** hingegen aus zwei PPh_2 -Gruppen in **dppm** und zwei P^iPr_2 -Gruppen aus **trpd-3**. Die antisymmetrischen Schwingungsbanden von beiden Komplexen sind bei annähernd gleicher Wellenzahl, die symmetrischen Banden unterscheiden sich jedoch um 13 cm^{-1} .

Die symmetrischen N_2 -Schwingungen werden somit nicht nur von der Anzahl der Alkylphosphin-Donorgruppen beeinflusst, sondern in diesem Fall auch durch die Art der Alkylphosphine.

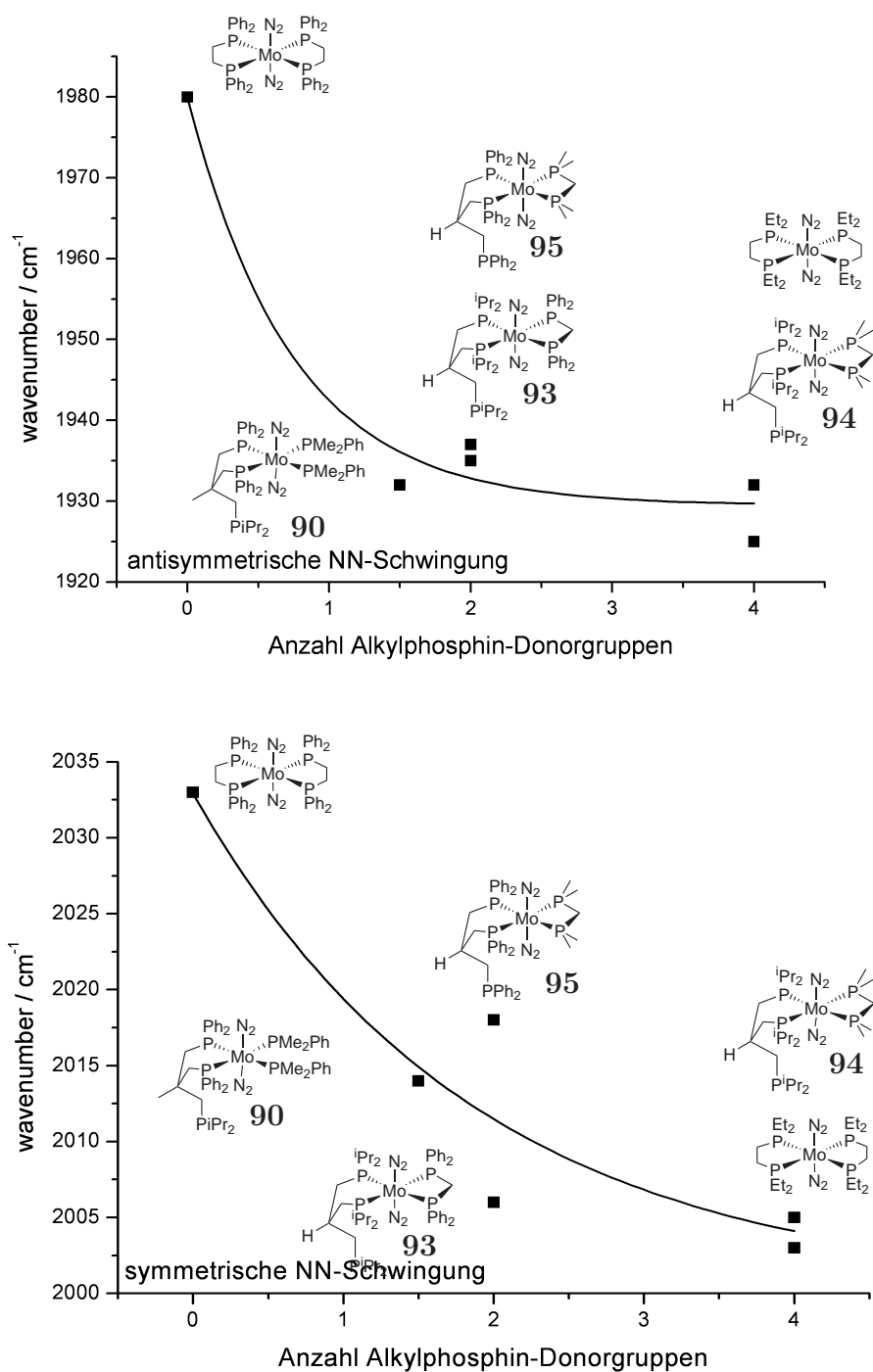


Abb. 8.34.: Abhängigkeit der antisymmetrischen und symmetrischen NN-Schwingung von der Anzahl der Alkylphosphin-Donorgruppen in den dargestellten Bis(distickstoffkomplexen) sowie den literaturbekannten Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$.^[162]

9. Zusammenfassung und Ausblick

In zweiten Teil dieser Arbeit konnten der Neopentyl-Tripodligand $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)$ (**trpd-1**) sowie die Isobutyl-Tripodliganden $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ (**trpd-2**) und $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3$ (**trpd-3**) erstmalig synthetisiert werden. Die Synthese der Liganden wurde durch den großen Raumbedarf und die Instabilität der Diisopropylphosphide bzw. deren Boranaddukte stark beeinflusst. Dies zeigte sich besonders bei dem Neopentylgrundgerüst, dessen Flexibilität durch die Methylgruppe im Vergleich zum Isobutylgrundgerüst eingeschränkt ist. Aus diesem Grunde wurde eine Synthesestrategie entwickelt, nach der die P^iPr_2 -Gruppen als erstes in die Tripodgerüste eingebracht wurden. Dies geschah durch Substitution von einer oder zwei Cl-Gruppen durch $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ an den Trichloro-Tripodvorstufen **45** mit Neopentylgrundgerüst oder **62** mit Isobutylgrundgerüst. Das starre Neopentylgrundgerüst konnte dabei nur einfach durch $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ substituiert werden, das flexiblere Neopentylgrundgerüst hingegen zweifach. Diese Beobachtung wurde mit dem großen sterischen Anspruch von $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ und der sterischen Hinderung des Neopentylgerüsts begründet. Die anschließende Absättigung mit PPh_2 -Gruppen und Entfernen der Boranschutzgruppen ergab die beiden gemischten Liganden **trpd-1** und **trpd-2**. Auf Basis des Isobutylgerüsts wurden noch die symmetrischen Liganden $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3$ (**trpd-3**) und $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ^[119] (**tdppmm**) hergestellt.

Die Koordination der Liganden an die Mo(III)-Vorstufen $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht.^[19,148,149] Es stellte sich dabei heraus, dass **trpd-1** an alle Vorstufen im κ^3 -Modus koordiniert wurde, beim Erhitzen in Toluol konnten sich jedoch durch Nebenreaktionen Verunreinigungen bilden.

Bei den Isbutylliganden **trpd-2**, **trpd-3** und **tdppmm** ist die Tendenz zur κ^3 -Koordination durch die höhere Flexibilität des Grundgerüsts verringert. Die Koordination von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (**tdppmm**) an $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) ergab die Komplexe $[\text{MoX}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$: (**74**), I : (**79**)), in denen **tdppmm** nur zweifach koordiniert ist. Der Trialkylphosphinligand **trpd-3** und der gemischte Ligand **trpd-2** scheinen hingegen trotz des Isobutylgrundgerüsts im κ^3 -Modus an Mo(III) koordiniert

9. Zusammenfassung und Ausblick

zu sein. Möglicherweise kann die mangelnde sterische Forcierung der κ^3 -Koordination durch die erhöhte Nucleophilie der Diisopropylphosphingruppen ausgeglichen werden.

Insgesamt muss bei den Reaktionen mit $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) auch die Möglichkeit zur Bildung von verbrückten dinuklearen Komplexen durch Dekoordination von THF in Betracht gezogen werden.^[149,152,153] In diesen Komplexen scheint eine zweifache Substitution der verbliebenen THF-Moleküle durch die flexiblen Isobutyliliganden möglich, wodurch sich Strukturen wie $[\text{Mo}_2\text{X}_6(\kappa^2\text{-trpd-2})_2]$ bilden können. Liganden mit strukturdirigierenden Grundgerüsten wie **trpd-1** oder **tdppme**^[19] forcieren hingegen die Bildung von $[\text{MoX}_3(\text{tripod})]$.

Mit **trpd-1** konnte der Mono(distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**85**) gebildet werden. Der moderat aktivierte N_2 -Ligand zeigt eine Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1965 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund des zusätzlichen Alkylphosphins ist die Aktivierung etwas größer als im Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**24**) von Kraher *et al.*; die Schwingungsbande ist um 15 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Aufgrund der moderaten Aktivierung war es möglich den N_2 -Liganden zu protonieren, es bildete sich der Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]^{2+}$. Der vollständige Erhalt der Pentaphosphin-umgebung konnte dabei beobachtet werden. In dem Komplex **85** ist die (P^iPr_2)-Gruppe und eine (PPh_2)-Gruppe in der *xy*-Ebene koordiniert, in *trans*-Position zu N_2 befindet sich die zweite (PPh_2)-Gruppe. Diese Struktur wurde durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse belegt. Das andere mögliche Isomer mit der (P^iPr_2)-Gruppe in *trans*-Position zu N_2 existiert nicht. Mit dem größeren Coliganden **dppm** konnte ein Pentaphosphinkomplex $[\text{Mo}(\text{trpd-1})(\text{dppm})]$ (**89**) ohne koordinierten Distickstoff gewonnen werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum deutet mit ungewöhnlichen Kopplungskonstanten auf eine stark verzerrte Struktur hin. Mit zwei Äquivalenten des Monophosphins PMe_2Ph bildete sich hingegen der *trans*-Bis(distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-1})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**90**) mit unkoordinierter P^iPr_2 -Gruppe. Die Art der Coliganden beeinflusst somit stark die Bildung der N_2 -Komplexe mit Ligand **trpd-1**.

Die N_2 -Komplexe mit den Isobutyliliganden **trpd-2**, **trpd-3** und **tdppmm** sind immer *trans*-Bis(distickstoff)komplexe mit κ^2 -koordiniertem Tripod, unabhängig von dem verwendeten Coliganden. Es war nicht möglich einen N_2 -Komplex zu erhalten, in dem ein Isobutyltripod κ^3 -koordiniert ist. Der Ursprung hierfür liegt in der hohen Flexibilität des Isobutylgerüsts. Aufgrund der fehlenden Methylgruppe ergibt sich eine geringere Forcierung der tripodalen κ^3 -Koordination im Vergleich zum Neopentylgerüst.

Diese höhere Flexibilität eröffnet Synthesestrategien für Liganden, die mit den Neopentylgrundgerüsten nicht möglich sind. Gleichzeitig wird dadurch aber auch die voll-

ständige Koordination erschwert, wodurch eine κ^3 -Koordination an Molybdänstickstoffkomplexen nicht beobachtet werden konnte.

Um zukünftig eine vollständige Koordination von isobutylbasierenden Liganden zu erreichen, ist eine Erweiterung des Ligandensystems hin zu einem Pentaphosphinliganden denkbar. Die Koordination eines fünfzähligen Liganden würde zusätzliche Stabilität in einen Komplex bringen, und durch die Ligandenarchitektur eine Absättigung der *trans*-Position zum N_2 -Liganden erzwingen.

Die in dieser Arbeit hergestellten Tripodliganden, mit zwei Arylphosphin-Donorgruppen und einer Alkylphosphin-Donorgruppe, können als Modellsystem für einen Liganden mit fünf Phosphin-Donorgruppen gesehen werden. Das Alkylphosphin stellt hier die potentielle Verbrückung zu zwei weiteren Phosphingruppen dar. Ausgehend von einem Tripod-Phosphin-Donoratom würden in einem solchen Pentaphos-Liganden zwei weitere Phosphingruppen durch zwei Alkylbrücken an das Tripodgrundgerüst gebunden sein.

Für den Aufbau eines Pentaphos-Liganden gibt es verschiedene Möglichkeiten. Von Hinrichsen *et al.* konnte kürzlich ein linearer Triphos-Ligand mit einer zentralen PH-Einheit entwickelt werden, welcher einen wichtigen Synthesebaustein zur Verknüpfung mit einem Tripodliganden darstellt.^[163] Zunächst könnte ein Tripodsystem mit zwei Phosphingruppen und einem substituierbaren dritten Arm aufgebaut werden, welches dann mit einem linearen Triphos-Liganden verknüpft werden könnte.

Aufgrund der beschriebenen Syntheseprobleme bei der Substitution für ein Neopentylgrundgerüst ist hier das Isobutylgrundgerüst zu bevorzugen. Wie in Abschnitt 6.1.3 gezeigt wurde, konnte die Isobutylvorstufe $H-C(CH_2PPh_2)_2(CH_2Cl)$ (**61**) mit Dicyclohexylphosphin zu dem Tripodliganden $H-C(CH_2PPh_2)_2(CH_2PCy_2)$ (**64**) umgesetzt werden. Trotz des flexiblen Isobutylgrundgerüsts konnten jedoch für diese Reaktion nicht die Bedingungen für eine reproduzierbare Substitution gefunden werden.

Aus diesem Grunde ist auch die Verknüpfung des linearen Triphos-Liganden an eine der Tris(chloro)-Vorstufen mit Neopentyl- **45** oder Isobutylgrundgerüst **62**, analog zu der Synthese von **trpd-1** oder auch **trpd-2**, mit einer anschließenden Umsetzung mit Diphenylphosphin, denkbar. Der Aufbau eines Pentaphos-Liganden mit einem Neopentyl-Tripodgrundgerüst könnte zusätzliche Stabilität in das System bringen.

Die Koordination eines solchen Pentaphos-Liganden an ein einzelnes Zentralatom, und die Vermeidung von verbrückten Koordinationen, stellt eine weitere synthetische Herausforderung dar. Die in Komplex $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (**85**) beobachtete Koordination der P^iPr_2 -Gruppe in *cis*-Position zu N_2 wäre für einen N_2 -Komplex mit einem

9. Zusammenfassung und Ausblick

Pentaphos-Liganden nicht möglich. Durch die Ligandenarchitektur wäre, bei vollständiger Koordination an ein Zentralatom, das verbrückende Alkylphosphin in *trans*-Position zu der sechsten Koordinationsstelle.

10. Synthesen

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Details zu den durchgeführten Synthesen beschrieben.

10.1. Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den folgenden Trockenmitteln unter Argonatmosphäre gelagert und zur Benutzung frisch destilliert.

- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- *n*-Hexan, *n*-Pentan, Dichlormethan, Benzol und Acetonitril über Calciumhydrid
- Ethanol über Natriumethanolat
- Methanol über Magnesiummethanolat
- Toluol über Natrium

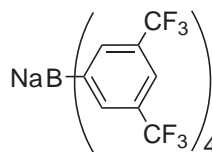
Alle sonstigen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung in handelsüblicher Qualität verwendet.

10.2. Allgemeine Synthesen

Alle Synthesen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Schlenkbedingungen mit Stickstoff-Schutzgas durchgeführt. Lagerung und Vorbereitung der empfindlichen Substanzen erfolgte unter Stickstoff in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun).

Die Reagenzien $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2-\text{BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})$ ^[122,126], $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ ^[149], $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ ^[164] wurden nach den literaturbekannten Synthesemethoden hergestellt. Die Entschützung von Boran-Phosphinen^[122] und die Deprotonierung der Monophosphinen mit *n*-Buli^[100] wurden von den entsprechenden Literaturstellen adaptiert.

10.2.1. Synthese von $[\text{Na}]^+[(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]^-$ [157,165] (NaBArF)



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 1 g (0.04 mol) Magnesium, 0.7g (6 mmol) NaBF_4 , 0.5 mL (6 mmol) Dibromethan in 150 mL Ether vorgelegt. Nach kurzen Erhitzen mit der Heatgun wurde der Reaktionsstart durch leichte Trübung sichtbar. Anschließend wurde 5.3 mL (31 mmol) 3,5-Bis(trifluoromethyl)brombenzol gelöst in 50 mL Ether langsam zugetropft wobei nach weiterem kurzen Erhitzen die Mischung langsam zu sieden begann. Die Mischung wurde für 30 min unter Rückfluss erhitzt und für 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nicht unter Schlenk Bedingungen. Es wurden 16 g Na_2CO_3 in 200 ml H_2O zugefügt und der entstandene Niederschlag nach 30 min abfiltriert. Die wässrige Phase wurde drei mal mit je 50 mL Ether extrahiert, die vereinten org. Phasen wurden mit Na_2SO_4 und Aktivkohle behandelt und i.Vak. eingengt. Der erhaltene ölige Feststoff wurde mit 200 mL Toluol im Wasserabscheider für 2 h refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. auf ca. 50 mL eingengt, wobei nach Kühlung ein leicht gelblicher Feststoff kristallisierte welcher abfiltriert und i.Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 3.30 g (3.7 mmol, 58 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, Aceton- d_6 , 300K): $\delta = 7.76\text{-}7.55$ (br tr, 8H, CH_m), 7.64 (br s, 4H, CH_p) ppm.

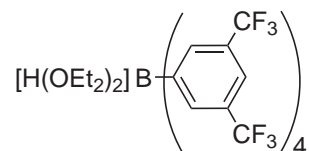
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6 , 300K): $\delta = 171.5$ (br s, C_{para}), 162.1 (q, C_{ipso}), 134.6 (br s, C_{ortho}), 129.1 (q, C_{metha}), 124.5 (q, CF_3 , $J_{\text{CF}} = 271.7.5$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}$)

Theoretischer Wert: C: 43.37 H: 1.26

Gefundener Wert: C: 43.77 H: 1.56

10.2.2. Synthese von $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+ [[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\text{B}]^-$ ^[157] (HBArF)



Ein 100 mL Schlenkkolben wurde mit HCl Gas befüllt, dann wurden 1 g (1 mmol) Na-BArF in 30 mL Diethylether zugespritzt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, dann wurde drei mal ca. 50 mL HCl Gas über die Lösung geleitet. Das Gas löste sich sofort, wodurch ein leichter Unterdruck in der Apparatur entstand. Anschließend wurde der Kolben zur Schlenkapparatur hin geöffnet, nach ca. 30 min hatte sich ein feiner Niederschlag von NaCl gebildet. Die überstehende Lösung wurde mit einem Spritzenfilter vom Niederschlag getrennt. Die leicht gelbliche Lösung wurde auf ca. 3 mL eingeeengt und bei -78 °C mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. Die überstehende Lösung wurde per Spritze abgezogen und der Niederschlag i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.94 g (0.93 mmol, 85 %).

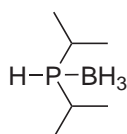
¹H-NMR(400.13 MHz, Aceton-d₆, 300K): δ = 13.7- 11.6 (br s, 1H, H⁺)*, 7.73- 7.72 (br tr, 8H, CH_m), 7.57 (br s, 4H, CH_p), 3.82 (br q, 8H, CH₂), 1.292 (tr, 12H, CH₃) ppm.

Elementaranalyse: (C₄₀H₃₃BF₂₄O₂)

Theoretischer Wert: C: 47.45 H: 3.29

Gefundener Wert: C: 46.09 H: 4.02

*Teilweise nicht sichtbar durch H/D Austausch

10.2.3. Synthese von $\text{HP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ [140]

Zu einer Suspension von 1.24 g (32.8 mmol) LAH in 40 mL THF wurden 5.00 g (32.8 mmol) ClP^iPr_2 und 3.15 g (39.4 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bei 0 °C zugespritzt. Die Mischung wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit 2.5 mL konz. HCl und 20 mL entgastem Wasser hydrolysiert. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde drei mal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Man erhielt eine farblose, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.16 g (16.4 mmol, 50 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 4.15$ (ds, 1H, P-H, $^2J_{\text{PH}} = 350.8$ Hz), 2.10 (m, 2H, CH- CH_3), 1.19 (ddd, 12H, CH-CH_3 , $J = 7.1, 15.6, 17.0$ Hz), 0.30 (br q, 3H, BH_3) ppm.

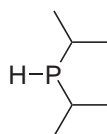
$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CDCl_3 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 27.59$ (dd, 1P, P- BH_3 , $J = 50.5, 101.6$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = -45.43$ (d, 1B, BH $_3$, $^2J_{\text{PB}} = 50.5$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BP}$)

Theoretischer Wert: C: 54.18 H: 14.40

Gefundener Wert: C: 53.66 H: 15.63

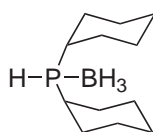
10.2.4. Synthese von HP^iPr_2 [137,166]

Es wurde 14.1 g (92.4 mmol) ClP^iPr_2 bei 0 °C in eine Suspension aus 3.50 g (92.4 mmol) LAH in 50 mL Diethylether gespritzt. Die Mischung wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde nacheinander mit 3.5 mL Wasser, 3.5 mL 15 proz. NaOH und weiteren 12 mL Wasser unter Kühlen hydrolysiert. Der entstandene graue Rückstand wurde mit Diethylether aufgeschlämmt und durch eine D4-Fritte abfiltriert. Der Rückstand wurde durch weitere 80 mL Diethylether ausgewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden i. Vak. eingeengt. Das Rohprodukt wurde destillativ gereinigt (Siedepunkt 123 °C). Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie ließ sich eine Verunreinigung durch 10 % Diethylether bestimmen.

Ausbeute: 5.52 g (46.7 mmol, 51 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 2.83$ (br s, 1H, P-H), 1.91 (d sept, 2H, CH-CH_3 , $^3\text{J} = 7.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 2.2$ Hz), 1.06 (dd, 12H, CH-CH_3 , $^3\text{J} = 7.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 13.4$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CDCl_3 , 300K, H_3PO_4): $\delta = -14.79$ (s, 1P, P^iPr_2) ppm.

10.2.5. Synthese von $\text{HPCy}_2\text{-BH}_3$ [139]

Es wurden 2.00 g (10.1 mmol) Dicyclohexylphosphin in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde die (4.58 mmol) $\text{BH}_3\text{-THF}$ versetzt und für 2 h bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.59 g (7.49 mmol, 90 %).

10. Synthesen

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 4.71\text{-}4.63, 2.97\text{-}2.89$ (d m, 1H, P-H), $^2J_{\text{PH}} = 347.7$ Hz), 2.10 (m, 2H, CH- CH_3), 1.74-0.96 (br m, 25H, Cyclohexyl, BH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CDCl_3 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 18.65$ (br q, 1P, P- BH_3) ppm.

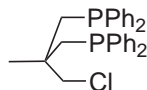
Elementaranalyse: ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{BP}$)

Theoretischer Wert: C: 67.95 H: 12.35

Gefundener Wert: C: 69.59 H: 12.35

10.3. Liganden mit Neopentylgrundgerüst

10.3.1. Synthese von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ ^[109] (57)



In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 2.20 g (12.5 mmol) 1,1,1 Tris(chloromethyl)ethan (**45**) und 14.0 g (100 mmol) K_2CO_3 in 10.0 mL DMSO vorgelegt und mit 4.65 g (25.0 mmol) HPPH_2 und 1.70 g (15.0 mmol) KOH in 1.30 mL Wasser versetzt. Anschließend wurde mit 10.0 mL DMSO nachgespült und das Reaktionsgemisch wurde für 30 Min. bei 80 °C, anschließend für 1.5 h bei 55 °C und für weitere 6 h bei 60 °C gerührt. Danach wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 120 mL Wasser versetzt, woraufhin ein klebriger Feststoff ausfiel. Die Mischphase aus DMSO und Wasser wurde mittels einer Spritze abgezogen und dem Reaktionsgemisch wurden 25 mL Toluol hinzugefügt, um den Feststoff zu lösen. Die Toluolphase wurde mit 20 mL 4 M NH_4Cl -Lösung gewaschen, die wässrige Phase mit einer Spritze abgezogen und das Toluol i. Vak. entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde zwei Tage i. Vak. getrocknet. Es wurde eine farblose, viskose Flüssigkeit erhalten, welche säulenchromatographisch (Kieselgel 0.04-0.063/Toluol:Hexan/ 1:1) gereinigt wurde. Es wurde ein farbloses, viskoses Öl erhalten, welches nach einigen Tagen in Form eines farblosen Feststoffes kristallisierte.

Ausbeute: 2.18 g (4.7 mmol, 38 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 7.50\text{-}7.29$ (m, 20H, CH_{Phenyl}), 3.71 (s, 2H, CH₂-Cl) 2.50-2.35 (ddd, 4H, diastereotope H an CH₂P, $J = 14.2$ Hz, 17.1 Hz $^4J_{\text{HP}} = 2.9$ Hz), 1.00 (s, 3H, CH₃) ppm.

³¹P-NMR (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 300K, H₃PO₄): δ = -25.86 (s, 1P, PPh₂) ppm.

¹³C-NMR(110.62 MHz, CD₂Cl₂, 300K): δ = 139.4 (m, 4C, C_{quart.} arom.), 133.1 (d, 8C, CH_o arom.), 128.5 (d, 8C, CH_m arom.), 128.4 (tr, 4C, CH_p arom.), 55.2 (tr, CH₂-Cl, 39.8 (s, 1C, C_{quart.}), 39.3 (q, 2C, CH₂-P, J = 34.1 Hz), 25.5 (q, 1C, CH₃) ppm.

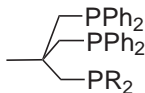
Elementaranalyse: (C₁₁H₂₆BCl₂P)

Theoretischer Wert: C: 73.34 H: 6.15 Cl: 7.46

Gefundener Wert: C: 71.23 H: 6.25 Cl: 7.01

10.3.2. Versuch der Substitution an

Me-C(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) (**57**)



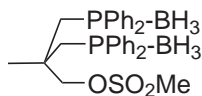
In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 10 mL THF und 0.565 mL (1.11 mmol) *n*-BuLi vorgelegt und auf -78 °C gekühlt und mit 208 mg (1.05 mmol) HPCy₂ versetzt. Anschließend wurden 500 mg (1.05 mmol) Me-C(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) (**57**), gelöst in 10 mL THF, langsam hinzugegropft. Die Lösung wurde unter Rühren über Nacht auf Raumtemp. gebracht, woraufhin die Lösung sich gelblich verfärbte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 mL Wasser gestoppt, woraufhin sich die Lösung entfärbte. Dem Reaktionsansatz wurden 10 mL Wasser hinzugefügt und die wässrige Phase wurde fünfmal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden i. Vak. eingengt. Es wurde eine farbloses, stark viskoses Öl erhalten.

Die Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen wiederholt:

- Das Dicyclohexylphosphid wurde zu der Lösung von Me-C(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) (**57**) getropft.
- Die LiPCy₂ wurde vor der Reaktion aus wenig THF ausgefällt um überschüssiges *n*-BuLi zu entfernen.
- Die Reaktion wurde bei -78 °C, 0 °C und Raumtemp. durchgeführt.

Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie ergaben, dass das gewünschte Produkt nicht gebildet wurde, sondern stets nur ein Gemisch der Edukte vorlag.

10.3.3. Synthese von $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2-\text{BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OMs})$ ^[122,126] (60)



Es wurden 1.36 g (2.81 mmol) $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2-\text{BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})$ ^[122,126] (**59**) in 20 mL Dichlormethan und 10 mL Toluol gelöst und mit 0.54 mL Triethylamin versetzt. Anschließend wurden 0.32 mL Methansulfonylchlorid bei 0 °C hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 15 mL Wasser zugegeben und 10 Min. gerührt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 15 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aufgrund der empfindlichen Mesyl-Abgangsgruppe wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 760 mg (1.35 mmol, 48 %).

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 300K): $\delta = 7.81\text{-}7.12$ (m, 20H, CH_{Phenyl}), 4.30 (s, 2H, CH₂-OMs), 3.05-2.95 (dd, 2H, CH₂P, J = 13.3 Hz, 15.0 Hz), 2.93 (s, 3H, -SO₂CH₃), 2.55-2.45 (ddd, 2H, CH₂P, J = 11.0 Hz, 15.5 Hz ⁴J_{HP} = 2.09 Hz), 1.84-0.66 (br m, 6H, BH₃), 0.88 (s, 3H, CH₃) ppm.

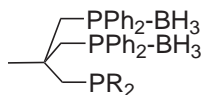
³¹P-NMR (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 300K, H₃PO₄): $\delta = 9.45$ (br q, 2P, PPh₂) ppm.

Elementaranalyse: (C₃₀H₃₈B₂O₂P₂S)

Theoretischer Wert: C: 64.08 H: 6.81 S: 5.70

Gefundener Wert: C: 67.28 H: 7.76 S: 4.97

10.3.4. Versuch der Substitution von $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2-\text{BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OMs})$ (**60**)

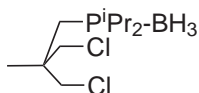


Es wurden 924 mg (4.36 mmol) HPCy₂-BH₃ in 23 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 1.83 mL (4.58 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan innerhalb von 10 Min. unter Rühren hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 2 h bei

Raumtemp. gerührt. Danach wurden 700 mg (1.24 mmol) $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2-\text{BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OMs})$ (**60**), gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 45 °C wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Toluol aufgenommen. Es wurden 20 mL Wasser hinzugegeben und 10 Min. bei Raumtemp. gerührt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 15 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 15 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farbloses, zähes Öl.

Es konnte nicht das gewünschte Produkt erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich ein Gemisch aus $\text{HPCy}_2-\text{BH}_3$ und $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2-\text{BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})$ (**59**), die Mesylgruppe ist nicht mehr vorhanden. Zahlreiche Signale im ^{31}P -NMR Spektrum lassen auf eine Zersetzung der Phosphine schließen.

10.3.5. Synthese von $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2-\text{BH}_3)$ (**65**)



Es wurden 1.91 g (14.0 mmol) $\text{HP}^i\text{Pr}_2-\text{BH}_3$ bei 0 °C in 20 mL THF mit 5.61 mL *n*-BuLi (2.5 mol/L) deprotoniert. Die Mischung wurde für 2 h bei 0 °C gerührt. Die gelbe Flüssigkeit wurde zu 5.08 g (28.9 mmol) $\text{Me}-(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**45**) in 40 mL THF bei 0 °C zugetropft. Das Gemisch wurde für 15 h gerührt und anschließend mit 20 mL entgastem Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde nach 30 min entfernt und zweimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden i. Vak. eingengt. Die erhaltene leicht viskose Flüssigkeit wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. (Kieselgel 0.04-0.063/Toluol:Cyclohexan/1:0.7/Rf = 0.54) Man erhielt eine farblosen, leicht viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.67 g (9.85 mmol, 70 %).

^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, $\{^{31}\text{P}, ^{11}\text{B CPD}\}$): δ = 3.74, 3.68 (dd, 4H, diastereotope H an CH_2Cl , J = 11.2 Hz), 1.98 (sep, 2H, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, 3J = 7.1 Hz), 1.80 (s, 2H, CH_2-P), 1.27 (s, 3H, C_q-CH_3), 1.19 (2d, 12H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, 3J = 7.1 Hz), 0.49 (s, 3H, BH_3) ppm.

10. Synthesen

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 27.95$ (br q, 1P, $\underline{\text{P}}-\text{BH}_3$, $J = 50.5$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (110.62 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 51.46$ (d, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$, $J = 6.3$ Hz), 40.40 (s, 1C, $\underline{\text{C}}$ quart.), 24.04 (d, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$, $J = 24.9$ Hz), 23.80 (d, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{P}$, $J = 34.1$ Hz), 21.59 (d, 1C, $\text{C}_q-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 16.70 (d, 4C, $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ppm.

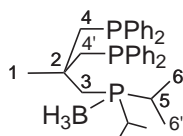
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, $\{^1\text{H CPD}\}$): $\delta = -41.75$ (br d, 1B, $\underline{\text{B}}\text{H}_3$, $J = 55.6$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{BCl}_2\text{P}$)

Theoretischer Wert: C: 48.75 H: 9.67

Gefundener Wert: C: 49.66 H: 10.23

10.3.6. Synthese von $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2-\text{BH}_3)$ (**66**)



Eine Lösung aus 4.25 g (22.9 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF wurde mit 9.20 mL *n*-BuLi (2.5 mol/L) deprotoniert. Anschließend wurde die orangene Flüssigkeit zu einer Lösung aus 2.45 g (9.04 mmol) $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{P}^i\text{Pr})_2-\text{BH}_3$ (**65**) in 40 mL THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde mit 20 mL entgastem Wasser hydrolysiert und das organische Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die verbleibende wässrige Phase wurde drei mal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die org. Phase wurde i.Vak. eingengt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.04-0.063/ Cyclohexan:EE/ 12:1/ $R_f = 0.71$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses zähes Produkt welches nach mehreren Tagen auskristallisierte.

Ausbeute: 2.08 g (3.65 mmol, 40 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 7.29$ (m, 20H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Phenyl}}$), 2.51 (ddd, 4H, diastereotope H an $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$, $J = 14.2$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz), 1.74 (sep, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (d, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{P}^i\text{Pr}$), 1.10 (s, 3H, $\text{C}_q-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.19 (m, 12H, $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.49 (br tr, 3H, BH_3) ppm.

^{31}P -NMR (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 26.89$ (br d, 1P, $\underline{\text{P}}(\text{iPr})_2\text{-BH}_3$), -24.46 (s, 2P, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$) ppm.

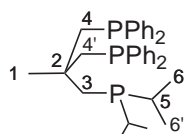
^{13}C -NMR (110.62 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 139.81$ (m, 4C, $\underline{\text{C}}_{\text{quart. arom.}}$), 133.88 (d, 8C, $\underline{\text{C}}\text{H}_o$ arom., $^2\text{J}_{\text{CP}} = 20.2$ Hz), 128.60-128.30 (m, 12C, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{m,p}}$ arom.), 42.94-42.61 (m, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 4), 38.69 (m, 1C, $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ 2), 32.21-31.78 (m, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 3), 28.23 (m, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 1), 24.10 (d, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}$ 5, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 34.0$ Hz), 16.79 (d, 4C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 6, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 30.5$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{BP}_3$)

Theoretischer Wert: C: 73.79 H: 8.13

Gefundener Wert: C: 74.71 H: 8.45

10.3.7. Synthese von $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)$ (trpd-1)



Es wurden 1.60 g (2.8 mmol) $\text{Me-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{P}(\text{iPr})_2\text{-BH}_3)$ (**66**) in 15 mL entgasstem Morpholin für 6 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Morpholin bei ca. 50 °C i. Vak. entfernt. Der zähe Rückstand wurde mit 20 mL Methanol aufgeköcht, wobei ein weißer Feststoff entstand, das überstehende Methanol wurde durch eine Spritze entfernt und der Feststoff i. Vak. getrocknet

Ausbeute: 1.25 g (2.25 mmol, 80 %).

^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 7.44$ -7.27(m, 20H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Phenyl}}$), 2.53 (ddd, 4H, diastereotope $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 4, $J = 14.2$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 3.1$ Hz), 1.67 (d sep, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ 5, $J = 7.1$ Hz, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 3.1$ Hz), 1.70 (d, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 3, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 5.5$ Hz), 1.08 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 1), 1.02 und 0.99 (dd, 12H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 6, $J = 7.1$ Hz, $J = 11.4$ Hz) ppm.

^{31}P -NMR (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = -7.56$ (s, 1P, $\underline{\text{P}}(\text{iPr})$), -25.13 (s, 2P, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$) ppm.

^{13}C -NMR (110.62 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 140.34$ (m, 4C, $\underline{\text{C}}_{\text{quart. arom.}}$), 133.87, 133.00 (2d, 8C, $\underline{\text{C}}\text{H}_o$ arom., $^2\text{J}_{\text{CP}} = 20.2$ Hz), 128.36-128.29 (m, 12C, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{m,p}}$ arom.), 42.94-42.61 (m, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 4), 37.90-37.66 (m, 1C, $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ 2), 37.02-36.66 (m, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 3),

10. Synthesen

28.21 (q, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 1, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 9.6$ Hz), 23.85 (d, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}$ 5, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 12.4$ Hz), 19.85 (d, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 6, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 14.5$ Hz), 19.06 (d, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 6, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 10.6$ Hz) ppm.

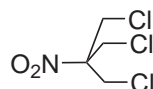
Elementaranalyse: ($\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{BP}_3$)

Theoretischer Wert: C: 75.52 H: 7.79

Gefundener Wert: C: 76.10 H: 7.78

10.4. Liganden mit Isobutylgrundgerüst

10.4.1. Synthese von $\text{NO}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ^[142]



Es wurden 20.0 g (0.13 mol) $\text{NO}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (**63**) in 34 mL trockenem Pyridin gelöst. Es wurde über 2 h 30.3 mL (0.42 mol) SOCl_2 zugetropft wobei sich das Gemisch auf ca. 50 °C erhitzte. Das Gemisch wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend für 30 min auf 100 °C erhitzt. (Entstehendes SO_2 wurde in Wasser eingeleitet.) Die braune Mischung wurde zum hydrolisieren auf 400 mL Eiswasser gegeben. Der abfiltrierte Feststoff wurde mit 4 Spatellöffeln Aktivkohle in 400 mL Ethanol aufgekocht. Die Aktivkohle wurde heiß durch eine Soxhlehülse abfiltriert, nach Erkalten der Lösung entstand ein gelblicher Feststoff, welcher abfiltriert und erneut aus 60 mL 70 proz. Ethanol umkristallisiert wurde. Der gelbe Feststoff wurde über Phosphorpentoxid im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 14.5 g (0.21 mol, 53 %).

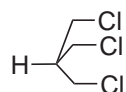
$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 4.11$ (s, 6H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (110.62 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 92.79$ (s, 1C, $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$), 42.12 (s, 3C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2$)

Theoretischer Wert: C: 23.27 H: 2.93 N: 6.78

Gefundener Wert: C: 23.12 H: 2.89 N: 7.01

10.4.2. Synthese von $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ^[141] (**62**)

Es wurden 9.00 g (43.0 mmol) $\text{NO}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ mit 19.1 g (65.6 mmol) HSnBu_3 und 200 mg ABCN in 40 mL Benzol unter Rückfluss für 25 h erhitzt. Nach 7 h wurden weitere 150 mg ABCN in 10 mL Benzol zugefügt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, anschließend wurde der Rückstand bei 50 °C (0.1 mbar) destilliert. (Alle Glasapparaturen wurden mit einem 1:1 Gemisch aus H_2O_2 und H_2SO_4 gespült.) Man erhielt eine farblose Flüssigkeit.

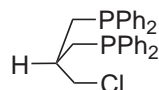
Ausbeute: 5.69 g (35.2 mmol, 82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 3.72$ (d, 6H, CH_2 , $^3\text{J} = 5.8$ Hz), 2.45 (sep., 1H, CH , $^3\text{J} = 5.9$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$)

Theoretischer Wert: C: 29.76 H: 4.37

Gefundener Wert: C: 29.45 H: 4.24

10.4.3. Synthese von $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**61**)

Es wurden 6.05 g (32.5 mmol) HPPh_2 in 20 mL THF mit 13.6 ml *n*-BuLi (2.5 mol/L) deprotoniert. Die rote Lösung wurde in einen Tropftrichter überführt, mit 30 mL THF verdünnt und über einen Zeitraum von 3 h zu einer Lösung von 2.60 g (16.3 mmol) $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**62**) in 50 mL THF bei 0 °C getropft. Die Lösung wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die schwach gelbe Lösung wurde mit 20 mL entgastem Wasser hydrolysiert, nach 30 min wurde das Wasser mit einer Spritze entfernt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt eine zähen grau weißen Feststoff, welcher durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.04-0.063/ Toluol:Cyclohexan/1:0.7) aufgereinigt wurde. Es kristallisierte nach mehreren Tagen ein farbloser Feststoff.

Zu geringen Mengen entstanden die einfach ($\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 400 mg, 7.9 %) und dreifach ($\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ 120 mg, 1 %) substituierten Produkte.

10. Synthesen

Ausbeute: 3.65 g (7.93 mmol, 49 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, { ^{31}P CPD }): $\delta = 7.42\text{--}7.35$ (m, 8H, $\underline{\text{C}}\text{H}_o$ arom.), 7.42-7.35(m, 12H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{m,p}$ arom.), 3.87 (d, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$, $^3\text{J} = 4.3$ Hz), 2.39 (ddd, 4H, diastereotope H an $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{PPh}_2$, $\text{J} = 13.9$ Hz, $^3\text{J} = 7.0$ Hz), 1.87 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = -21.19$ (s, 2P, PPh_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (110.62 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 138.32$ (m, 4C, $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ arom.), 132.83, 132.73 (2d, 8C, $\underline{\text{C}}\text{H}_o$ arom., $^2\text{J}_{\text{CP}} = 19.3$ Hz), 128.75-128.43 (m, 12C, $\underline{\text{C}}\text{H}_{m,p}$ arom.), 50.39 (tr, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$), 35.42 (tr, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}$), 32.48 (2d, 2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 13.5$ Hz) ppm.

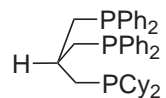
Elementaranalyse: ($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ClP}_2$)

Theoretischer Wert: C: 72.96 H: 5.90

Gefundener Wert: C: 71.44 H: 6.08

10.4.4. Substitution an $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**61**)

$\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (**64**)



Es wurden 380 mg (1.92 mmol) HPCy_2 in 15 mL THF bei 0 °C mit 0.8 mL (2.5 mol/L) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wurde für 75 min bei Raumtemp. gerührt. Die orangebraune Lösung wurde mit einem Tropftrichter zu einer Lösung aus 800 mg (1.74 mmol) $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**61**) in 15 mL THF bei 0 °C getropft. Nachdem etwa 30 % der Lösung zugetropft war, wurde auf Raumtemp. erwärmt und weiter zugetropft. Anschließend wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhielt eine leicht gelbliche Lösung, die mit 15 mL entgastem Wasser versetzt und für 1 h gerührt wurde. Das Wasser wurde über eine Kanüle entfernt und die org. Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt ein farbloses zähes Öl.

Ausbeute: 1.00 g (1.73 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, { ^{31}P PCPD }): $\delta = 7.44\text{--}7.36$ (m, 8H, $\underline{\text{C}}\text{H}_o$ arom.), 7.31-7.27(m, 12H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{m,p}$ arom.), 2.45 (tr, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{PPh}_2$, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.76 (dd, 2H,

CH_2PPh_2 , $J = 2.9$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz), 1.78-1.75 (m, 1H, CH) ppm, 1.65-1.10 (br m, 22H, PCy_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = -13.14$ (s, 1P, PCy_2), -22.13 (s, 2P, PPh_2) ppm.

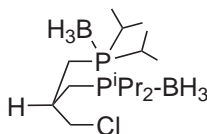
Elementaranalyse: ($\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{P}_3$)

Theoretischer Wert: C: 77.15 H: 7.93

Gefundener Wert: C: 77.39 H: 8.90

Die Synthese wurde unter den gleichen Bedingungen mit LiP^iPr_2 und $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ durchgeführt, es konnte aber nur eine unvollständige oder keine Substitution der Chloromethylgruppe beobachtet werden. Eine Auftrennung von teilweise umgesetztem Ligand durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.04-0.063/ Toluol:Cyclohexan/3:1) war nicht erfolgreich.

10.4.5. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (67)



Es wurden 4.91 g (37.2 mmol) $\text{HP}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3$ in 40 mL THF mit 14.9 mL *n*-BuLi (2.5 mol/L) bei 0 °C deprotoniert. Die Lösung wurde für 2h bei 0 °C gerührt, anschließend zu einer Lösung von 3.0 g (18.6 mmol) $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**62**) in 10 mL THF getropft und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL entgastem Wasser hydrolysiert, das Wasser wurde nach 2 h mit einer Spritze entfernt und zwei mal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurde i. Vak. eingengt. Man erhielt einen farblosen Feststoff, welcher durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.04-0.063/Toluol:Cyclohexan/1:1/ $R_f = 0.34$) aufgereinigt wurde.

Ausbeute: 4.80 g (13.6 mmol, 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 3.90$ (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$, $^3J = 4.1$ Hz), 2.54 (m, 1H, CH), 2.07-1.76 (m, 8H, 2 x $\text{CH}_2\text{-P}$, 4 x CH-CH_3), 1.2-1.14 (m q, 24H, CH_3), 0.8 (br q, 6H, 2 x BH_3) ppm.

10. Synthesen

^{31}P -NMR (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 30.9$ (br q, 2P, P^iPr_2) ppm.

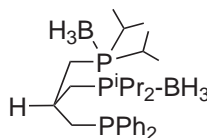
^{13}C -NMR (110.62 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 50.78$ (tr, 1C, CH_2Cl), 33.32 (tr, 1C, CH), 23.10, 23.24 (2d, 2C, $\text{CH}_2\text{-P}$, $^1J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz), 23.10, 23.24 (2d, 4C, CH-CH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 33.8$ Hz), 16.83-16.42 (m, 8C, CH-CH_3) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{ClP}_2$)

Theoretischer Wert: C: 54.51 H: 11.72

Gefundener Wert: C: 55.00 H: 12.38

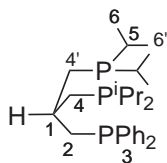
10.4.6. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)_2$ (**68**)



Es wurden 1.45 g (7.80 mmol) HPPH_2 in 20 mL THF mit 3.12 ml $n\text{-BuLi}$ (2.5 mol/L) deprotoniert. Die rote Lösung wurde in einen Tropftrichter überführt, mit 20 mL THF verdünnt, und zu einer Lösung von 2.50 g (7.09 mmol) $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{-BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**67**) in 40 mL THF getropft. Die Lösung wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die schwach gelbe Lösung wurde mit 20 mL entgastem Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde i. Vak. entfernt und der verbliebene wässrige Rückstand mit drei mal 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen zähen grau weißen Feststoff, welcher durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.04-0.063/ Cyclohexan:Ethylacetat/3:1/ $R_f = 0.68$) aufgereinigt wurde.

Ausbeute: 2.90 g (5.77 mmol, 81 %).

Eine Charakterisierung des Produktes wurde erst nach dem folgenden Reaktionsschritt durchgeführt.

10.4.7. Synthese von $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ (trpd-2)

Es wurden 2.4 g (4.8 mmol) $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2-\text{BH}_3)_2(\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (**68**) in 20 mL entgas-tem Morpholin für 9 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Morpholin i. Vak. bei 60 °C entfernt. Das erhaltene zähe flüssige Produkt wurde über Nacht i. Vak. getrocknet, nach einer Woche kristallisierte ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 1.7 g (3.6 mmol, 75 %).

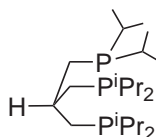
$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 7.51-7.28$ (m, 10H, CH arom. 3), 2.40 (d, 2H, CH_2 -PPh₂ 2, $^3\text{J} = 6.7$ Hz), 1.77-1.60 (m, 8H, 2 x CH_2 -P 4, 4 x CH 5), 1.58-1.48 (m, 1H, CH 1), 1.04-0.95 (m, 24H, 8 x CH_3 6) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = -3.56$ (s, 2P, P^iPr_2), -20.79 (s, 2P, PPh_2) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{P}_3$)

Theoretischer Wert: C: 70.86 H: 9.56

Gefundener Wert: C: 66.70 H: 9.89

10.4.8. Synthese von $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3$ (trpd-3)

Es wurde 2.66 g (22.6 mmol) HP^iPr_2 in 20 mL THF bei 0 °C mit 14.1 mL (1.6 mol/L) *n*-BuLi deprotoniert. Die gelbliche Lösung wurde mit einem Tropftrichter zu 1.17 g (7.27 mmol) $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**62**) in 20 mL THF bei Raumtemp. getropft. Das deprotonierte Phosphin entfärbte sich zunächst beim Zutropfen, man erhielt mit weiterem Zutropfen eine gelbliche Lösung, welche nach 14 h rühren bei Raumtemp. mit 20 mL entgas-tem Wasser hydrolysiert wurde. Die wässrige Phase wurde entfernt und drei mal mit insgesamt 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden i. Vak. entfernt und der flüssige Rückstand weiter i. Vak. getrocknet. Man erhielt eine leicht

10. Synthesen

grünliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.60 g (6.40 mmol, 88 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 1.75\text{-}1.54$ (m, 6H, CH-CH_3), 1.48-1.38 (br m, 1H, $\text{CH(-CH}_2)_3$), 1.45 (br d, 6H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 1.05-1.00 (m, 36H, CH-CH_3) ppm.

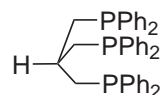
$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = -3.27$ (s, 3P, P^iPr_2) ppm.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{P}_3$)

Theoretischer Wert: C: 65.00 H: 12.15

Gefundener Wert: C: 64.63 H: 12.04

10.4.9. Synthese von $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (tdppmm)^[119]



Es wurde 3.57 g (19.2 mmol) HPPH_2 in 20 mL THF mit 7.67 mL (2.5 mol/L) *n*-BuLi deprotoniert. Die orange farbene Lösung wurde mit einem Tropftrichter zu 1.00 g (6.19 mmol) $\text{H-C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**62**) in 20 mL THF bei Raumtemp. getropft. Die gelbe Mischung wurde für 14 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 10 mL entgastem Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 20 mL Diethylether extrahiert. Die org. Phasen wurden vereint und i. Vak. getrocknet. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 3.56 g (5.830 mmol, 84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 7.15\text{-}7.13$ (m, 30H, CH arom.), 2.39 (d, 6H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $^3\text{J} = 6.7$ Hz), 2.51-2.20 (m, 1H, $\text{CH(-CH}_2)_3$, $^3\text{J} = 7.0$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = -24.9$ (s, 3P, PPh_2) ppm.

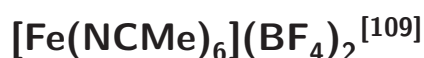
Elementaranalyse: ($\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{P}_3$)

Theoretischer Wert: C: 78.68 H: 6.11

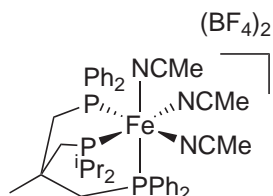
Gefundener Wert: C: 76.37 H: 5.90

10.5. Komplexsynthesen

10.5.1. Koordination von trpd-X (X = 1-3) an



Synthese von $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$



Es wurden 300 mg (0.630 mmol) $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ in 15 mL Acetonitril gelöst und zu einer Suspension aus 350 mg (0.630 mmol) **trpd-1** in 30 mL Acetonitril getropft. Es bildete sich eine rote Lösung welche über Nacht bei Raumtemp. gerührt wurde. Die Lösung wurde auf 10 mL i. Vak. eingengt und mit 20 mL Diethylether überschichtet. Nach Kühlen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhielt man einen roten Feststoff welcher getrocknet wurde. Einkristalle konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung gewonnen werden.

Ausbeute: 300 mg (0.330 mmol, 52 %).

Elementaranalyse: $(\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3)$ $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$

Theoretischer Wert: C: 54.16 H: 5.76 N: 4.62

Gefundener Wert: C: 53.93 H: 5.97 N: 4.54

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, NCCD_3 , 300K): $\delta = 7.58\text{-}7.07$ (m, 20H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 2.53-2.33 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$), 1.94 (s, NCMe), 1.81 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}^i\text{Pr}_2$), 1.68 (s, 3H, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 1.08 (m, 2H, CH-CH_3), 1.02-0.97 (dd, 6H, CH-CH_3), 0.87-0.82 (dd, 6H, CH-CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, NCCD_3 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 43.08$ (tr, 1P, P^iPr_2 , $J = 55.6$ Hz), 35.49 (d, 2P, PPh_2 , $J = 55.6$ Hz) ppm.

Reaktion mit trpd-2 und trpd-3

Die Reaktionen wurden nach der oben beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Es wurden paramagnetische Produkte erhalten, die nicht kristallisiert werden konnten. Die Elemen-

10. Synthesen

taranalysen weichen stark von den erwarteten Werten ab.

Elementaranalyse: (C₃₄H₅₄B₂F₈FeN₃P₃) [Fe(trpd-2)(NCMe)₃](BF₄)₂

Theoretischer Wert: C: 49.34 H: 6.58 N: 5.08

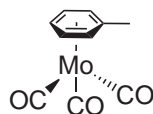
Gefundener Wert: C: 41.22 H: 8.45 N: 1.01

Elementaranalyse: (C₂₈H₅₈B₂F₈FeN₃P₃) [Fe(trpd-3)(NCMe)₃](BF₄)₂

Theoretischer Wert: C: 44.30 H: 7.70 N: 5.54

Gefundener Wert: C: 43.62 H: 7.12 N: 2.824

10.5.2. Synthese von [Mo(CO)₃(η-C₆H₅CH₃)]^[167]



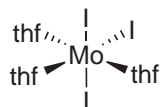
Es wurden 9.0 g (33 mmol) Mo(CO)₆ in 100 mL Toluol unter Lichtausschluss für 60 h refluxiert. Die gelbe Lösung wurde heiß über eine D4- Fritte filtriert um den entstandenen grauen Niederschlag zu entfernen. Die Lösung wurde auf 15 mL eingengt und mit 50 mL *n*-Hexan versetzt. Es wurde ein gelber Feststoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet. **Ausbeute:** 4.9 g (18 mmol, 54 %).

Elementaranalyse: (C₁₀H₈MoO₃)

Theoretischer Wert: C: 44.12 H: 2.96

Gefundener Wert: C: 45.11 H: 3.21

10.5.3. Synthese von [MoI₃(thf)₃]^[167]



Es wurde 4.75 g (17.5 mmol) [Mo(CO)₃(η-C₆H₅CH₃)] in 40 mL THF gelöst, und für 30 min gerührt. Anschließend wurde 6.56 g (25.8 mmol) Iod bei 0 °C in drei Portionen zugegeben. Das Gemisch wurde für 1 h bei 0 °C und anschließend für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag innerhalb von einer Stunde absetzen konnte, wurde er über eine D4-Fritte abfiltriert. Der sehr feine Feststoff wurde zweimal mit 10 mL THF gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 6.10 g (8.80 mmol, 52 %).

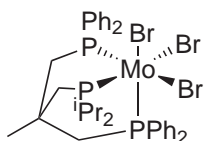
Elementaranalyse: (C₁₂H₂₄I₃MoO₃)

Theoretischer Wert: C: 20.80 H: 3.49 I: 54.94

Gefundener Wert: C: 20.53 H: 3.65 I: 54.91

10.5.4. Koordination von **trpd-1** und **tdppmm** an [MoBr₃(thf)₃]

Koordination von **trpd-1**



Es wurden 500 mg (0.989 mmol) des **trpd-1** mit 493 mg (0.895 mmol) [MoBr₃(thf)₃] in 20 mL Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkel, im Kolben setzten sich schwarze Partikel am Glas ab. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 10 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelblicher Feststoff mit schwarzen Partikeln erhalten.

Ausbeute: 390 mg (0.440 mmol, 48 %).

Elementaranalyse: (C₃₅H₄₃Br₃MoP₃)

Theoretischer Wert: C: 47.11 H: 4.86 Br: 26.86

Gefundener Wert: C: 47.54 H: 5.08 Br: 29.66

Koordination von **tdppmm**

Es wurden 400 mg (0.655 mmol) **tdppmm** mit 360 mg (0.655 mmol) [MoBr₃(thf)₃] in 20 mL Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkel. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 10 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein dunkel-grüner Feststoff erhalten, welcher nicht dem zu erwartenden Produkt entspricht.

Ausbeute: 160 mg (0.169 mmol, 25 %).

10. Synthesen

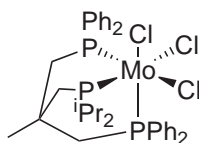
Elementaranalyse: (C₄₀H₃₇Br₃MoP₃)

Theoretischer Wert: C: 50.77 H: 3.94 Br: 25.33

Gefundener Wert: C: 41.37 H: 3.28 Br: 29.51

10.5.5. Koordination von trpd-1 und tdppmm an [MoCl₃(thf)₃]

Koordination von trpd-1 in Toluol unter Rückfluss



Es wurden 400 mg (0.719 mmol) **trpd-1** und 300 mg (0.719 mmol) [MoCl₃(thf)₃] für 3 h in 15 mL Toluol gerührt, anschließend wurde für 15 min auf Rückfluss erhitzt. Es entstand ein ockerfarbener Feststoff, welcher abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Das erhaltene Produkt ist stark verunreinigt, die Elementaranalysen weichen stark von den erwarteten Werten ab.

Ausbeute: 280 mg (0.382 mmol, 53 %).

Elementaranalyse: (C₃₅H₄₃Cl₃MoP₃)

Theoretischer Wert: C: 55.39 H: 5.1 Cl: 14.01

Gefundener Wert: C: 49.91 H: 5.34 Cl: 14.96

Koordination von trpd-1 in THF bei Raumtemp.

Es wurden 1.00 g (1.80 mmol) **trpd-1** mit 748 mg (1.80 mmol) [MoCl₃(thf)₃] in 10 mL THF gelöst und 60 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildete sich eine dunkelbraune Lösung und ein ockerfarbener Niederschlag. Der Niederschlag wurde mit 10 ml Diethylether weiter gefällt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

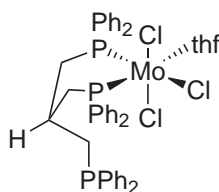
Ausbeute: 300 mg (0.395 mmol, 23 %).

Elementaranalyse: (C₃₅H₄₃Cl₃MoP₃)

Theoretischer Wert: C: 55.39 H: 5.1 Cl: 14.01

Gefundener Wert: C: 53.99 H: 6.33 Cl: 13.26

Koordination von **tdppmm**



Es wurden 1.00 g (1.60 mmol) **tdppmm** mit 680 mg (1.60 mmol) $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ in 10 mL THF gelöst und 6 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildete sich eine dunkelbraune Lösung und ein gelber Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es bildete sich der zweifach koordinierte Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-tdppmm})]$

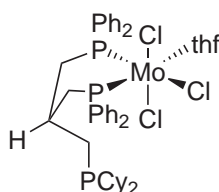
Ausbeute: 1.00 g (1.30 mmol, 71 %).

Elementaranalyse: $(\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{Cl}_3\text{MoOP}_3)$

Theoretischer Wert: C: 59.71 H: 5.12 Cl: 12.02

Gefundener Wert: C: 59.30 H: 5.50 Cl: 9.46

Koordination von **HP₃Cy**



Es wurden 0.40 g (0.70 mmol) $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (**64**) mit 290 mg (0.70 mmol) $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ in 10 mL THF gelöst und 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildete sich eine dunkelbraune Lösung und ein gelber Niederschlag. Der Niederschlag wurde durch Zugabe von Diethylether weiter ausgefällt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es bildete sich der zweifach koordinierte Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\kappa^2\text{-HP}_3\text{Cy})]$.

Ausbeute: 0.23 g (0.24 mmol, 34 %).

Elementaranalyse: $(\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Cl}_3\text{MoOP}_3)$

Theoretischer Wert: C: 58.97 H: 6.30

Gefundener Wert: C: 58.91 H: 6.74

10.5.6. Koordination von trpd-X (X = 1-3) und tdppmm an [MoI₃(thf)₃]

Eine äquimolare Menge vom entsprechenden Tripodliganden und MoI₃(thf)₃ wurde mit 20 mL THF suspendiert. Nach 2 h verfärbte sich das Lösungsmittel dunkel rot, ein rötlich beige farbener Niederschlag war ebenfalls vorhanden. Nach 18 h rühren bei Raumtemp. erhielt man eine dunkel rote Lösung. Bei stark konzentrierten Ansätzen war teilweise ein dunkel roter Niederschlag zu erkennen. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt und unter Rühren mit 40 mL Diethylether (40 mL *n*-Hexan im Falle von **trpd-3**) versetzt. Es entstand ein dunkel roter Niederschlag, welcher abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde.

[MoI₃(trpd-1)]: 620 mg (900 μmol) [MoI₃(thf)₃] wurde mit 500 mg (900 μmol) **trpd-1** umgesetzt. **Ausbeute**: 700 mg (0.677 mmol, 75 %).

Elementaranalyse: (C₃₅H₄₃I₃MoP₃) [MoI₃(trpd-1)]

Theoretischer Wert: C: 40.7 H: 4.2 I: 36.8

Gefundener Wert: C: 40.2 H: 4.2 I: 36.3

[MoI₃(trpd-2)]: 990 mg (1.43 mmol) [MoI₃(thf)₃] wurde mit 680 mg (1.43 mmol) **trpd-2** umgesetzt. **Ausbeute** : 950 mg (0.700 mmol, 69 %).

Elementaranalyse: (C₂₈H₄₅I₃MoP₃) [MoI₃(trpd-2)]

Theoretischer Wert: C: 35.4 H: 4.8 I: 40.0

Gefundener Wert: C: 34.8 H: 5.1 I: 40.9

[MoI₃(trpd-3)]: 1.36 g (1.97 mmol) [MoI₃(thf)₃] wurde mit 800 mg (1.97 mmol) **trpd-3** umgesetzt. **Ausbeute** : 670 mg (0.758 mmol, 39 %).

Elementaranalyse: (C₂₂H₄₉I₃MoP₃) [MoI₃(trpd-3)]

Theoretischer Wert: C: 29.9 H: 5.6 I: 43.1

Gefundener Wert: C: 29.7 H: 5.7 I: 43.1

[MoI₃(thf)(tdppmm)]: 680 mg (980 μmol) [MoI₃(thf)₃] wurde mit 600 mg (980 μmol) **tdppmm** umgesetzt. **Ausbeute** : 740 mg (0.640 mmol, 65 %).

Elementaranalyse: (C₄₄H₄₅I₃MoOP₃) [MoI₃(thf)(tdppmm)]

Theoretischer Wert: C: 45.6 H: 3.9 I: 32.8

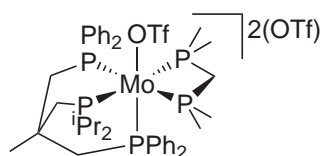
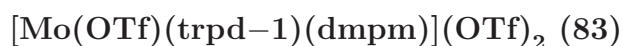
Gefundener Wert: C: 44.9 H: 3.9 I: 33.2

10.5.7. Synthese von Mo(III)-Pentaphosphinkomplexen

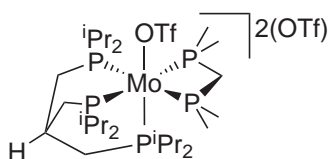
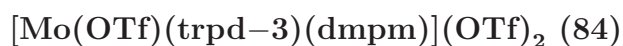
Allgemeine Synthesevorschrift

Es wurde ein Äquivalent Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-\text{X})]$ mit drei Äquivalenten AgOTf in 5 mL THF suspendiert und für ca 5 min auf Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde durch einen Spritzenfilter von ausgefallenem AgI abgetrennt und mit einer äquimolaren Menge dmpm versetzt. Anschließend wurde die Lösung mit einer Spritze in ein ESR-Röhrchen (Flat Cell) gefüllt.

Aufgrund der Empfindlichkeit der Produkte konnte keine weitere Charakterisierung vorgenommen werden.



Es wurden 100 mg (0.097 mmol) $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-1)]$ (**76**) mit 82.2 mg (0.320 mmol) AgOTf und 13.2 mg (0.097 mmol) dmpm wie beschrieben umgesetzt.



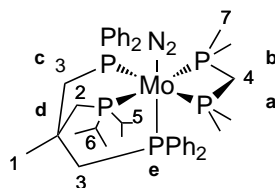
Es wurden 100 mg (0.113 mmol) $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-1)]$ (**76**) mit 85.7 mg (0.333 mmol) AgOTf und 15.4 mg (0.113 mmol) dmpm wie beschrieben umgesetzt.

10.6. Reduktion zu Distickstoffkomplexen

Nach der folgenden Vorschrift wurden alle Reduktionen zu N_2 -Komplexen durchgeführt: In einem Schlenkkolben wurden 300 mg Natrium in drei Portionen zu 3 mL Quecksilber im Stickstoff-Gegenstrom gegeben. Durch eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus dem entsprechende Mo(III)-Tripod-Komplex zu dem Amalgam gespült. Anschließend wurde eine äquimolare Menge der Diphos-Liganden dmpm bzw. dppm oder zwei äquivalente des Monophosphins PMe_2Ph , gelöst in THF, zugespritzt. Die Mischung wurde für 48 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend wurde das Amalgam abdekantiert. Die verbliebene dunkel rote Flüssigkeit wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt, und zweimal mit 5 mL Methanol versetzt und erneut eingengt. Nach kühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h erhielt man eine roten Feststoff, welcher abfiltriert wurde.

Aufgrund der Instabilität der Produkte wurde für viele Distickstoffkomplexe ein zu kleiner Stickstoffwert in den Elementaranalysen gefunden.

10.6.1. Synthese von $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (85)



Der Ansatz erfolgte wie oben beschrieben aus 500 mg (0.48 mmol) $[MoI_3(trpd-1)]$ (76) und 65.8 mg (0.48 mmol) dmpm.

Ausbeute: 105 mg (0.129 mmol, 26 %).

Elementaranalyse: ($C_{40}H_{57}MoN_2P_5$)

Theoretischer Wert: C: 58.8 H: 7.0 N: 3.4

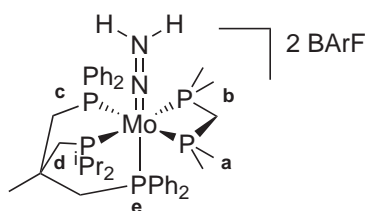
Gefundener Wert: C: 58.2 H: 7.0 N: 3.0

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6 , 300K): $\delta = 7.86\text{-}6.78$ (m, 20H, \underline{CH} arom.), 3.76 (m, 1H, \underline{CH}_2 4), 3.41 (m, 1H, \underline{CH}_2 4), 2.78-2.73 (br t, 1H, \underline{CH} 6), 2.48-2.44 (br t, 1H, \underline{CH}_2 3), 2.25-2.20 (br d, 1H, \underline{CH}_2 3), 2.00 (d, 3H, \underline{CH}_3 7, $J = 4.8$ Hz), 1.89 (br t, 2H, \underline{CH}_2 3), 1.80-1.77 (m, 2H, \underline{CH}_2 2), 1.72 (d, 3H, \underline{CH}_3 7, $J = 5.0$ Hz), 1.45 (m, 1H, \underline{CH} 6), 1.41 (d, 3H, \underline{CH}_3 7, $J = 4.8$ Hz), 1.36-1.25 (m, 12H, \underline{CH}_3 5, 1), 1.09-1.06 (m, 3H, \underline{CH}_3 5), 0.61

(d, 3H, CH_3 7, $J = 5.0$ Hz) ppm.

^{31}P -NMR (161.98 MHz, C_6D_6 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 47.3$ (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_d$, $J = -12.6, -22.4, -30.5, 86.8$ Hz), 41.1 (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_c$, $J = -12.6, -27.3, -27.3, 93.5$ Hz), 40.3 (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_e$, $J = -20.8, -22.4, -24.4, -27.3$ Hz), -23.9 (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_a$, $J = 3.8, -20.8, -30.6, 93.5$ Hz), -24.9 (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_b$, $J = 3.8, -24.4, -27.9, 86.8$ Hz) ppm.

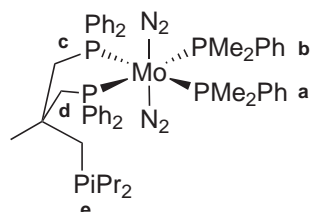
10.6.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]^{2+}$ (86)



Es wurden 65 mg ($64 \mu\text{mol}$) HBArF in 3 ml CD_2Cl_2 gelöst, auf -10°C abgekühlt, und zu 26 mg ($32 \mu\text{mol}$) **85** in 3 ml CD_2Cl_2 gegeben. Die rötliche Lösung verdunkelte sich leicht und wurde rasch in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Der NNH_2 -Komplex war für mehrere Stunden im ^{31}P -NMR-Spektrum detektierbar.

^{31}P -NMR (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 35.2$ (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_d$, $J = -18.6, -26.8, -26.5, 74.6$ Hz), 24.5 (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_c$, $J = -18.6, -23.3, -34.6, 85.8$ Hz), -6.5 (dddd, 1P, $\underline{\text{P}}_e$, $J = -26.5, -26.7, -34.6, -35.9$ Hz), -28.9 (ddd, 1P, $\underline{\text{P}}_a$, $J = -26.7, -26.8, 85.8$ Hz), -32.2 (ddd, 1P, $\underline{\text{P}}_b$, $J = -23.3, -35.9, 74.4$ Hz) ppm.

10.6.3. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd}-1)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (90)



Nach der oben angegebenen Vorschrift wurden 400 mg ($450 \mu\text{mol}$) $[\text{MoBr}_3(\text{trpd}-1)]$ (**71**) mit 125 mg ($910 \mu\text{mol}$) PMe_2Ph umgesetzt.

10. Synthesen

Ausbeute: 200 mg (0.203 mmol, 45 %).

Die Synthese gelang ebenfalls aus $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) und $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-1)]$ (**76**).

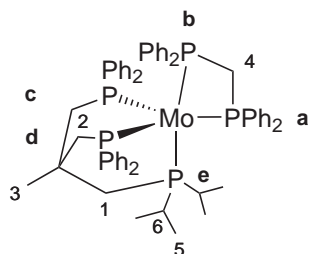
Elementaranalyse: ($\text{C}_{51}\text{H}_{65}\text{MoN}_4\text{P}_5$)

Theoretischer Wert: C: 62.2 H: 6.7 N: 5.7

Gefundener Wert: C: 63.2 H: 7.7 N: 1.9

^{31}P -NMR (161.98 MHz, C_6D_6 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 31.4$ (m, 2P, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$, $J = 13.0, -13.7, -17.7, 103.6$ Hz), 7.4 (m, 2P, $\underline{\text{P}}\text{Me}_2\text{Ph}$, $J = 13.0, -13.7, -17.7, 103.6$ Hz), -6.2 (s, 1P, $\underline{\text{P}}^i\text{Pr}_2$) ppm.

10.6.4. Synthese von $[\text{Mo}(\text{trpd}-1)(\text{dppm})]$ (**89**)



Nach der oben angegebenen Vorschrift wurden 400 mg (390 μmol) $[\text{MoI}_3(\text{trpd}-1)]$ (**76**) mit 148 mg (390 μmol) dppm umgesetzt.

Ausbeute: 200 mg (203 μmol , 45 %).

Das gleiche Produkt ergab die Synthese aus $[\text{MoCl}_3(\text{trpd}-1)]$ (**73**) und $[\text{MoBr}_3(\text{trpd}-1)]$ (**71**).

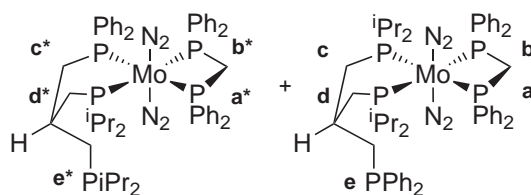
MS (MALDI, CCA): m/z (%) = 1037.5 $[\text{M}]^+100$.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{60}\text{H}_{65}\text{MoP}_5$)

Theoretischer Wert: C: 69.5 H: 6.3

Gefundener Wert: C: 63.0 H: 6.4

^{31}P -NMR (161.98 MHz, C_6D_6 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 48.9$ (dt, 2P, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$ c,d, $J = -41.3, -6.7$ Hz), 40.6 (t, 1P, $\underline{\text{P}}^i\text{Pr}_2$ e, $J = -41.3$ Hz), 33.8 (br s, 2P, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$ a,b, $J = -6.7$ Hz) ppm.

10.6.5. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2})(\text{dppm})]$ (**91**)

Nach der oben beschriebenen Methode wurden 500 mg (490 μmol) $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2})]$ (**77**) mit 189 mg (490 μmol) dppm umgesetzt. Es konnte ein roter Niederschlag gewonnen werden, welcher NMR-Spektroskopisch untersucht wurde. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde ein Gemisch zweier Koordinationsisomere **91a** und **91b** identifiziert, im Verhältnis von 6:1 (**91a:91b**).

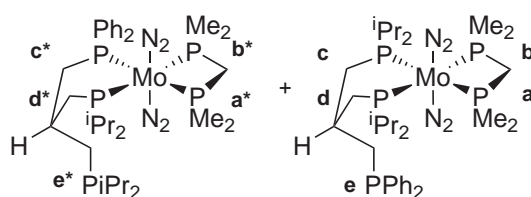
Ausbeute: 100 mg (0.098 mmol, 20 %).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{53}\text{H}_{67}\text{MoN}_4\text{P}_5$)

Theoretischer Wert: C: 63.0 H: 6.7 N: 5.5

Gefundener Wert: C: 63.0 H: 5.0 N: 0.2

^{31}P -NMR (161.98 MHz, C_6D_6 , 300K, H_3PO_4): **91a** $\delta = 46.2$ (ddd, 1P, $\underline{\text{P}}_d$, $J = 15.1, -27.1, 102.8$ Hz), 40.2 (ddd, 1P, $\underline{\text{P}}_c$, $J = -10.6, -24.7, 104.5$ Hz), 10.9 (ddd, 1P, $\underline{\text{P}}_b$, $J = 15.1, -24.7, 102.8$ Hz), 9.2 (ddd, 1P, $\underline{\text{P}}_a$, $J = 15.1, -27.1, 104.5$ Hz), -3.7 (s, 1P, $\underline{\text{P}}_e$) ppm. **91b** $\delta = 44.3$ (m, 2P, $\underline{\text{P}}_c$, d, $J = -12.9, 15.2, -25.9, 102.9$ Hz), 9.4 (m, 2P, $\underline{\text{P}}_a, b$, $J = -12.9, 15.2, -25.9, 102.9$ Hz), -20.9 (s, 1P, $\underline{\text{P}}_e$) ppm.

10.6.6. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2})(\text{dmpm})]$ (**92**)

Es wurden 600 mg (630 μmol) $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2})]$ (**77**) mit 85.8 mg (630 μmol) dmpm wie oben beschrieben umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde vom Amalgam abgetrennt und durch einen N_2 -Gegenstrom getrocknet. Anschließend wurde der verbliebene zähe Feststoff mit 20 mL Benzol extrahiert, das Benzol wurde i. Vak. eingengt. Im ^{31}P -NMR wurde ein Gemisch zweier Koordinationsisomere **92a** und **92b** identifiziert, beide Isomere entstehen zu gleichen Anteilen.

10. Synthesen

Ausbeute: 80 mg (0.11 mmol, 17 %).

Elementaranalyse: (C₃₃H₅₉MoN₄P₅)

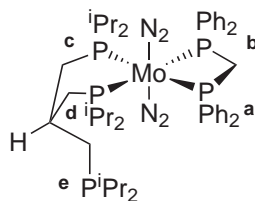
Theoretischer Wert: C: 52.0 H: 7.8 N: 7.4

Gefundener Wert: C: 63.0 H: 5.0 N: 0.2

Die EA weichen von den erwarteten Werten ab, da sich in dem Produkt Verunreinigungen befinden. Diese konnten auch im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet werden (Abb. 8.23 Seite 110).

³¹P-NMR (161.98 MHz, C₆D₆, 300K, H₃PO₄): **92a** δ = 51.5 (ddd, 1P, Pd, J = -11.5, -26.4, 110.2 Hz), 42.7 (ddd, 1P, Pc, J = -11.5, -28.3, 106.0 Hz), -17.9 (ddd, 1P, Pb, J = 4.1, -28.3, 107.7 Hz), -20.8 (ddd, 1P, Pa, J = 4.2, -26.4, 106.0 Hz), -5.6 (s, 1P, Pe) ppm. **92b** δ = 50.2 (m, 2P, Pc, d, J = 7.6, -10.8, -27.1, 107.7 Hz), -21.7 (m, 2P, Pa, b, J = 7.6, -10.8, -27.1, 107.7 Hz), -22.8 (s, 1P, Pe) ppm.

10.6.7. Synthese von [Mo(N₂)₂(κ²-trpd-3)(dppm)] (93)



Der Ansatz erfolgte wie oben beschrieben aus 370 mg (420 μmol) [MoI₃(trpd-3)] (**78**) und 161.4 mg (420 μmol) dppm.

Im NMR wurden starke Verunreinigungen von dppm sichtbar.

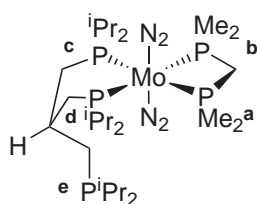
Ausbeute: 80 mg (0.085 mmol, 20 %).

Elementaranalyse: (C₄₇H₇₁MoN₄P₅)

Theoretischer Wert: C: 59.9 H: 7.6 N: 5.9

Gefundener Wert: C: 59.8 H: 7.2 N: 0.8

³¹P-NMR (161.98 MHz, C₆D₆, 300K, H₃PO₄): δ = 44.1 (m, 2P, PⁱPr₂, J = 9.46, -12.8, -25.3, 102.1 Hz), 9.5 (m, 2P, PPh₂, J = 9.46, -12.8, -25.3, 102.1 Hz), -6.1 (s, 1P, PⁱPr₂) ppm.

10.6.8. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3})(\text{dmpm})]$ (92)

Es wurden 500 mg (570 μmol) $[\text{MoI}_3(\text{trpd-3})]$ (**78**) mit 77.1 mg (570 μmol) dmpm in einem Ansatz wie oben beschrieben genutzt. Die Reaktionslösung wurde vom Amalgam abgetrennt und durch einen N_2 -Gegenstrom getrocknet. Anschließend wurde der verbliebene zähe Feststoff mit 20 mL Benzol extrahiert, das Benzol wurde i. Vak. eingengt.

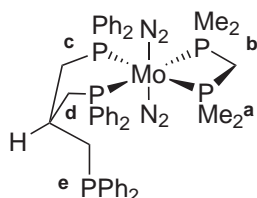
Ausbeute: 100 mg (0.144 mmol, 25 %).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{MoN}_4\text{P}_5$)

Theoretischer Wert: C: 46.7 H: 9.1 N: 8.1

Gefundener Wert: C: 47.1 H: 9.2 N: 5.0

^{31}P -NMR (161.98 MHz, C_6D_6 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 49.8$ (m, 2P, $\underline{\text{P}}^i\text{Pr}_2$, $J = 8.4, -10.2, -26.9, 107.6$ Hz), -21.8 (m, 2P, $\underline{\text{P}}\text{Me}_2$, $J = 8.4, -10.2, -26.9, 107.6$ Hz), -5.7 (s, 1P, $\underline{\text{P}}^i\text{Pr}_2$) ppm.

10.6.9. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-tdppmm})(\text{dmpm})]$ (95)

Es wurden 500 mg (430 μmol) $[\text{MoI}_3(\text{thf})(\text{tdppmm})]$ (**79**) mit 62.6 mg (460 μmol) dmpm in einem Ansatz wie oben beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 100 mg (0.111 mmol, 26 %).

Die Synthese gelang ebenfalls aus $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\text{tdppmm})]$ (**74**).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{MoN}_4\text{P}_5$)

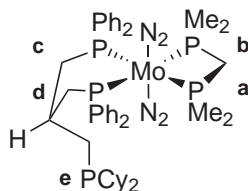
Theoretischer Wert: C: 60.1 H: 5.7 N: 6.2

Gefundener Wert: C: 59.7 H: 6.1 N: 5.9

10. Synthesen

^{31}P -NMR (161.98 MHz, C_6D_6 , 300K, H_3PO_4): $\delta = 44.2$ (m, 2P, PPh_2 c,d, $J = 1.5$, -11.5, -27.9, 110.2 Hz), -18.6 (m, 2P, PMe_2 , $J = 1.5$, 11.5, -27.9, 110.2 Hz), -22. (s, 1P, PPh_2) ppm.

10.6.10. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-HP}_3\text{Cy})(\text{dmpm})]$ (96)



Es wurden 200 mg (240 μmol) $[\text{MoCl}_3(\text{thf})(\text{HP}_3\text{Cy})]$ (**75**) mit 32.9 mg (240 μmol) dmpm in einem Ansatz wie oben beschrieben umgesetzt.

Es konnte kein reines Produkt isoliert werden, die Schwingungsspektren deuten auf ein Produktgemisch mehrerer Bis(distickstoff)komplexe hin. Das NMR-Spektrum ist aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen nicht auswertbar.

11. Geräte und Methoden

11.1. Spektroskopische Methoden

11.1.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer ^1H -Frequenz von 400.13 MHz (^{13}C : 110.62 MHz, ^{31}P : 161,98 MHz) aufgenommen. Alle Spektren wurden bei 300 K aufgenommen.

Die Referenzierung erfolgte gegen das deuterierte Lösungsmittel (^1H und ^{13}C) und gegen H_3PO_4 85 %ig ($\delta(^{31}\text{P}) = 0$ ppm).

Die Simulation der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der in MestReC implementierten Simulationsfunktion.

11.1.2. ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden an einem Bruker EMX*plus* Spektrometer mit einer PremiumX Mikrowellenbrücke und einer Bruker HQ X-Band Cavity (Bruker ER-4116DM) aufgenommen. Es wurde das Bruker Xenon 1.0 Softwarepaket verwendet.

Die ESR-Simulation wurde mit dem EasySpin^[168] Programmpaket für MATLAB (MathWorks Inc.) durchgeführt.

Die Proben wurden unter Schutzgas in Flat Cell Probenröhrchen (Suprasil Standard TE 102 Cavity Aqueous Cell) abgefüllt und vermessen.

11.1.3. Schwingungsspektroskopie

MIR-Spektren (Mittleres-Infrarot) wurden an einem ATR Spektrometer der Firma Bruker in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen.

Die FIR-Spektren (Fernes-Infrarot) wurden an einem IFS v66/S FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Bereich von 650 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} als Verreibung auf einer Polyethylenfolie aufgenommen.

11. Geräte und Methoden

Raman-Spektren wurden an einem IFS 66/CS NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker in einem Meßbereich von 3300 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} mit einer Auflösung von 20 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden in einem Probenhalter unter Schutzgas abgefüllt und mit einer Glasabdeckung vor der Raumatmosphäre geschützt. Resonanz-Raman-Spektren wurden mit Hilfe eines XY-Vielkanal-Raman-Spektrometers mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Firma DILOR, Lille; Frankreich aufgenommen. Es wurde ein Ar^+/Kr^+ -Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt, mit Anregungswellenlängen von 454.5-647.1 nm verwendet.

11.1.4. Elementaranalysen

Elementaranalysen der Elemente C, H, N und S wurden an einem Euro Vector Euro EA 3000 durchgeführt.

11.1.5. Massenspektrometrie

Die MALDI-MS (Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation Mass Spectrometry) wurde mit einem MALDI TOF Biflex 3 der Fa. Bruker durchgeführt. Als Matrix wurde *m*-Chlorzimtsäure (CCA) verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann, A.; Wiberg, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, 102 ed., 2007.
- [2] MacKay, B. A.; Fryzuk, M. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*(2), 385–401.
- [3] Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R. *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701–722.
- [4] Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Science* **2002**, *297*(5587), 1696–1700.
- [5] Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L. M.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C.; Einsle, O. *Science* **2011**, *334*(6058), 940–940.
- [6] Lancaster, K. M.; Roemelt, M.; Ethenhuber, P.; Hu, Y. L.; Ribbe, M. W.; Neese, F.; Bergmann, U.; DeBeer, S. *Science* **2011**, *334*(6058), 974–977.
- [7] Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. *Nature Geosci.* **2008**, *1*(10), 636–639.
- [8] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*(5629), 76–78.
- [9] Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L. *Nature* **1975**, *253*(5486), 39–40.
- [10] Pickett, C. J.; Talarmin, J. *Nature* **1985**, *317*(6038), 652–653.
- [11] Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Chem. Rev.* **1978**, *78*(6), 589–625.
- [12] Hidai, M.; Mizobe, Y. *Chem. Rev.* **1995**, *95*(4), 1115–1133.
- [13] Stephan, G. C.; Nather, C.; Sivasankar, C.; Tucek, F. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*(4), 1008–1019.
- [14] Stephan, G. C.; Sivasankar, C.; Studt, F.; Tucek, F. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*(2), 644–652.
- [15] Klatt, K.; Stephan, G.; Peters, G.; Tucek, F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(14), 6541–6550.
- [16] Römer, R.; Stephan, G.; Habeck, C.; Hoberg, C.; Peters, G.; Näther, C.; Tucek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, (21), 3258–3263.
- [17] Römer, R.; Gradert, C.; Bannwarth, A.; Peters, G.; Näther, C.; Tucek, F. *Dalton*

- Trans.* **2011**, *40*(13), 3229–3236.
- [18] Stephan, G. C.; Peters, G.; Lehnert, N.; Habeck, C. M.; Näther, C.; Tucek, F. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*(4), 385–402.
- [19] Krahmer, J.; Broda, H.; Peters, G.; Näther, C.; Thimm, W.; Tucek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*(28), 4377–4386.
- [20] Söncksen, L.; Römer, R.; Näther, C.; Peters, G.; Tucek, F. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*(1), 472–479.
- [21] Römer, R.-H. PhD thesis, CAU Kiel, **2011**.
- [22] Bazhenova, T.; Shilov, A. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*(0), 69 – 145.
- [23] Burgess, B. K.; Lowe, D. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*(7), 2983–3011.
- [24] Hinrichsen, S.; Broda, H.; Gradert, C.; Söncksen, L.; Tucek, F. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A: Inorg.* **2012**, *108*(0), 17–47.
- [25] Nishibayashi, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*(25), 7447–7453.
- [26] Gruber, N.; Galloway, J. N. January **2008**, *451*(7176), 293–296.
- [27] Galloway, J. N.; Townsend, A. R.; Erismann, J. W.; Bekunda, M.; Cai, Z. C.; Freney, J. R.; Martinelli, L. A.; Seitzinger, S. P.; Sutton, M. A. *Science* **2008**, *320*(5878), 889–892.
- [28] Bernhard, A. *Nature Education Knowledge* **2012**, *10*, 25.
- [29] Schlögl, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*(18), 2004–2008.
- [30] Ertl, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*(11), 1219–1227.
- [31] Ertl, G.; Weiss, M.; Lee, S. B. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*(3), 391–394.
- [32] Ertl, G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1983**, *1*(2), 1247–1253.
- [33] The Royal Swedish Academy of Sciences, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2007.
- [34] Jang, S. B.; Seefeldt, L. C.; Peters, J. W. *Biochemistry* **2000**, *39*(48), 14745–14752.
- [35] Kim, J. S.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*(5077), 1677–1682.
- [36] Kim, J. S.; Rees, D. C. *Nature* **1992**, *360*(6404), 553–560.
- [37] Dance, I. *Chem Commun* **2003**, (3), 324–325.
- [38] Dance, I. *Dalton Trans.* **2008**, (43), 5977–5991.
- [39] Lee, H. I.; Benton, P. M. C.; Laryukhin, M.; Igarashi, R. Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(19), 5604–5605.
- [40] Dance, I. *Dalton Trans.* **2012**, *41*(16), 4859–4865.
- [41] Eady, R. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*(7), 3013–3030.

- [42] Hu, Y. L.; Lee, C. C.; Ribbe, M. W. *Dalton Trans.* **2012**, 41(4), 1118–1127.
- [43] Hageman, R. V.; Burris, R. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1978**, 75(6), 2699–2702.
- [44] Thorneley, R.; Lowe, D. *Molybdenum Enzymes*; John Wiley: New York, spiro t. g. ed., 1985.
- [45] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1(6), 576–580.
- [46] Durrant, M. C. *Biochem. J.* **2001**, 355, 569–576.
- [47] Dance, I. *Dalton Trans.* **2012**, 41(25), 7647–7659.
- [48] Lukoyanov, D.; Yang, Z. Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(8), 2526–2527.
- [49] Doan, P. E.; Telser, J.; Barney, B. M.; Igarashi, R. Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(43), 17329–17340.
- [50] Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2012**, 16(1-2), 19–25.
- [51] Igarashi, R. Y.; Dos Santos, P. C.; Niehaus, W. G.; Dance, I. G.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *J. Biol. Chem.* **2004**, 279(33), 34770–34775.
- [52] Lee, H. I.; Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Doan, P. E.; Dos Santos, P. C.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(31), 9563–9569.
- [53] Dance, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(5), 1076–1088.
- [54] Dance, I. *Dalton Trans.* **2008**, (43), 5992–5998.
- [55] Barney, B. M.; Yang, T. C.; Igarashi, R. Y.; Dos Santos, P. C.; Laryukhin, M.; Lee, H. I.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(43), 14960–14961.
- [56] Barney, B. M.; Laryukhin, M.; Igarashi, R. Y.; Lee, H. I.; Dos Santos, P. C.; Yang, T. C.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Biochemistry* **2005**, 44(22), 8030–8037.
- [57] Barney, B. M.; McClead, J.; Lukoyanov, D.; Laryukhin, M.; Yang, T. C.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C. *Biochemistry* **2007**, 46(23), 6784–6794.
- [58] Studt, F.; Tuczek, F. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27(13), 1278–1291.
- [59] Holland, P. L. *Dalton Trans.* **2010**, 39(23), 5415–5425.
- [60] Hazari, N. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4044–56.
- [61] Steinborn, D. *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2 ed., 2010.

- [62] Askevold, B.; Nieto, J. T.; Tussupbayev, S.; Diefenbach, M.; Herdtweck, E.; Holt-hausen, M. C.; Schneider, S. *Nature Chem.* **2011**, *3*(7), 532–537.
- [63] Allen, A. D.; Senoff, C. V. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1965**, (24), 621–622.
- [64] Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-6*, 99–108.
- [65] Bernskoetter, W. H.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*(16), 2858–2861.
- [66] Fryzuk, M. D. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*(1), 127–133.
- [67] Ohki, Y.; Fryzuk, M. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*(18), 3180–3183.
- [68] Gambarotta, S.; Scott, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*(40), 5298–5308.
- [69] Knobloch, D. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Nature Chem.* **2010**, *2*(1), 30–35.
- [70] Knobloch, D. J.; Semproni, S. P.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*(7), 3377–3386.
- [71] Fryzuk, M. D.; Love, J. B.; Rettig, S. J.; Young, V. G. *Science* **1997**, *275*(5305), 1445–1447.
- [72] Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(42), 11024–11025.
- [73] Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *Science* **2011**, *334*(6057), 780–783.
- [74] Nishibayashi, Y. *Nature Chem.* **2011**, *3*(7), 502–504.
- [75] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(22), 6252–6253.
- [76] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R.; Rheingold, A. L.; Ceccarelli, C.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(3), 796–813.
- [77] Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*(30), 5512–5522.
- [78] Studt, F.; Tuczek, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(35), 5639–5642.
- [79] Schenk, S.; Le Guennic, B.; Kirchner, B.; Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(17), 7934–7934.
- [80] Munisamy, T.; Schrock, R. R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*(1), 130–137.
- [81] Kinney, R. A.; McNaughton, R. L.; Chin, J. M.; Schrock, R. R.; Hoffman, B. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*(2), 418–420.
- [82] Chin, J. M.; Schrock, R. R.; Muller, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*(17), 7904–7916.
- [83] Ritleng, V.; Yandulov, D. V.; Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(19), 6150–6163.

- [84] Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Muller, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(23), 9185–9196.
- [85] Reithofer, M. R.; Schrock, R. R.; Muller, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(24), 8349–8358.
- [86] Hidai, M.; Uchiday.; Tominari, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*(1), 110–114.
- [87] Pickett, C. J. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*(6), 601–606.
- [88] Leigh, G. J. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*(4), 177–181.
- [89] Dreher, A.; Stephan, G.; Tuzcek, F. *Adv. Inorg. Chem.* **2009**, *61*, 367–405.
- [90] Lehnert, N.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*(8), 1671–1682.
- [91] Lehnert, N.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*(8), 1659–1670.
- [92] Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *Adv. Inorg. Chem. Rad.* **1983**, *27*, 197–292.
- [93] Horn, K. H.; Lehnert, N.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(4), 1076–1086.
- [94] Habeck, C. M.; Hoberg, C.; Peters, G.; Näther, C.; Tuzcek, F. *Organometallics* **2004**, *23*(13), 3252–3258.
- [95] George, T. A.; Tisdale, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*(18), 5157–5159.
- [96] George, T. A.; Tisdale, R. C. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*(17), 2909–2912.
- [97] Stephan, G. C. PhD thesis, CAU Kiel, **2007**.
- [98] Krahmer, J. PhD thesis, CAU Kiel, **2011**.
- [99] Söncksen, L. Diplomarbeit CAU Kiel, **2008**.
- [100] Uriarte, R.; Mazanec, T. J.; Tau, K. D.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*(1), 79–85.
- [101] Novotny, M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*(4), 828–831.
- [102] Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*(3), 441–451.
- [103] Bendix, J.; Bøgevig, A. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*(23), 5992–6001.
- [104] Walter, O.; Klein, T.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*(1–2), 63–81.
- [105] Chaplin, A. B.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(1), 381–390.
- [106] Mason, R.; Meek, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*(3), 183–194.
- [107] Fernandez, E. J.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Laguna, M.; Olmos, E. *Dalton Trans.* **1996**, (17), 3603–3608.
- [108] Dilsky, S. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*(14), 2887–2896.
- [109] Muth, A.; Walter, O.; Huttner, G.; Asam, A.; Zsolnai, L.; Emmerich, C. *J. Orga-*

- nomet. Chem.* **1994**, 468(1-2), 149–163.
- [110] Whitesides, G. M.; Casey, C. P.; Krieger, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93(6), 1379–1389.
- [111] Pastor, A.; Galindo, A. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1997**, (20), 3749–3754.
- [112] Suzuki, T.; Isobe, K.; Kashiwabara, K.; Fujita, J.; Kaizaki, S. *J. Chem. Soc -Dalton Trans.* **1996**, (19), 3779–3786.
- [113] Karsch, H. H.; Appelt, A. *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38(11), 1399–1405.
- [114] Boncella, J. M.; Green, M. L. H.; Ohare, D. *Chem. Commun.* **1986**, (8), 618–619.
- [115] Barney, A. A.; Heyduk, A. F.; Nocera, D. G. *Chem. Commun.* **1999**, (23), 2379–2380.
- [116] Betley, T. A.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2003**, 42(17), 5074–5084.
- [117] Betley, T. A.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(36), 10782–10783.
- [118] Friesen, D. M.; Bowles, O. J.; McDonald, R.; Rosenberg, L. *Dalton Trans.* **2006**, (22), 2671–2682.
- [119] Janssen, B. C.; Asam, A.; Huttner, G.; Sernau, V.; Zsolnai, L. *Chem. Ber.* **1994**, 127(3), 501–506.
- [120] Burk, M. J.; Harlow, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29(12), 1462–1464.
- [121] Hsieh, T. Y.; Cheng, M. C.; Peng, S. M.; Liu, S. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, (23), 3499–3505.
- [122] Seitz, T.; Muth, A.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1994**, 127(10), 1837–1842.
- [123] G. Huttner, J. S. u. S. S.; Elsevier Science Limited, 2004; chapter 1.13, pages 297–322.
- [124] Liu, S. T.; Yieh, C. H.; Lu, H. J. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 44(3-4), 261–265.
- [125] Cheymol, J.; Chabrier, P.; Seydenpe, J.; Habertso, A.; Strzalko, T. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, (3), 694–700.
- [126] Muth, A.; Reinhard, G.; Huttner, G.; Seitz, T.; Klein, T.; Zsolnai, L. *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49(7), 889–897.
- [127] Heidel, H.; Huttner, G.; Helchem, G. *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48(11), 1681–1692.
- [128] Jacobi, A.; Huttner, G.; Winterhalter, U. *Chem. Ber.* **1997**, 130(9), 1279–1294.
- [129] Reinhard, G.; Soltek, R.; Huttner, G.; Barth, A.; Walter, O.; Zsolnai, L. *Chem. Ber.* **1996**, 129(1), 97–108.
- [130] Heidel, H.; Scherer, J.; Asam, A.; Huttner, G.; Walter, O.; Zsolnai, L. *Chem. Ber.*

- 1995**, *128*(3), 293–301.
- [131] Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Ramirez, J. A. *Organometallics* **1990**, *9*(1), 226–240.
- [132] Scherer, J.; Huttner, G.; Heidel, H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*(1-2), 67–76.
- [133] Walter, O.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*(5), 636–640.
- [134] Ning, Y. L.; Sarjeant, A. A.; Stern, C. L.; Peterson, T. H.; Nguyen, S. T. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*(5), 3051–3058.
- [135] Betley, T. A.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(20), 6252–6254.
- [136] MacBeth, C. E.; Thomas, J. C.; Betley, T. A.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*(15), 4645–4662.
- [137] Zhu, K. M.; Achord, P. D.; Zhang, X. W.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(40), 13044–13053.
- [138] Fryzuk, M. D.; Carter, A.; Westerhaus, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*(5), 642–648.
- [139] Mohr, B.; Lynn, D. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1996**, *15*(20), 4317–4325.
- [140] Naghipour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Hernandez-Ortega, S.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*(15), 2494–2502.
- [141] Latour, S.; Wuest, J. D. *Synthesis* **1987**, (8), 742–745.
- [142] Fort, G.; Mclean, A. *J. Chem. Soc.* **1948**, (Nov), 1902–1907.
- [143] H. G. O. Becker, W. Berger, G. D. *Organikum*; Wiley-VCH: Weinheim, 22 ed., 2004.
- [144] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*(3), 313–348.
- [145] Day, M. W.; Mohr, B.; Grubbs, R. H. *Acta Cryst.* **1996**, *52*, 3106–3108.
- [146] Issleib, K. *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 205–224.
- [147] Issleib, K.; Tzschach, A. *Chem. Ber./Recl.* **1959**, *92*(5), 1118–1126.
- [148] Pietsch, B.; Dahlenburg, L. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *145*(2), 195–203.
- [149] Owens, B. E.; Poli, R.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*(8), 1456–1462.
- [150] George, T. A.; Kovar, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 285–7.
- [151] Cotton, F. A.; Poli, R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*(10), 1514–1518.
- [152] Owens, B. E.; Poli, R. *Polyhedron* **1989**, *8*(4), 545–548.
- [153] Poli, R.; Gordon, J. C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*(24), 4550–4554.
- [154] Broda. Aktuelle Arbeiten, CAU Kiel, **2012**.
- [155] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112–122.
- [156] X-Area. Version 1.44, Program Package for Single Crystal Measurements, STOE

- & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, 2008.
- [157] Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. *Organometallics* **1992**, *11*(11), 3920–3922.
- [158] Holmes, S. M.; McKinley, S. G.; Girolami, G. S. *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 91–103.
- [159] Sato, M.; Tatsumi, T.; Kodama, T.; Hidai, M.; Uchida, T.; Uchida, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*(14), 4447–4452.
- [160] Ishino, H.; Kuwata, S.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2001**, *20*(1), 13–15.
- [161] Günther, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*(10), 861–920.
- [162] Tucek, F.; Horn, K. H.; Lehnert, N. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*(1-2), 107–120.
- [163] Hinrichsen, S. Aktuelle Arbeiten, CAU Kiel.
- [164] Stoffelbach, F.; Saurenz, D.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, pages 2699–2703.
- [165] Reger, D. L.; Wright, T. D.; Little, C. A.; Lamba, J. J. S.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(15), 3810–3814.
- [166] Fieser, L. F.; Fieser, M. *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1; Wiley & Sons: New York, 1967.
- [167] Poli, R.; Krueger, S. T.; Mattamana, S. P. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 198–203.
- [168] Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*(1), 42–55.

A. Verwendete Abkürzungen

- ABCN: 1,1'-Azobis(cyclohexylcarbonitril)
- ADP: Adenosindiphosphat
- AgOTf: Silbertriflat
- ATP: Adenosintriphosphat
- Äquiv.: Äquivalent)
- BArF: Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
- COD: Cyclooctadien
- Cp: Cyclopentadienyl
- Cp*: 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
- depe: Bis(diethylphosphino)ethane
- DMAP: 4-(Dimethylamino)-pyridin
- dmpm: Bis(dimethylphosphino)methane
- DMSO: Dimethylsulfoxid
- dpepp: Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin
- dppe: Bis(diphenylphosphino)ethane
- dpmm: Bis(diphenylphosphino)methane
- dppp: Bis(diphenylphosphino)propan
- HOTf: Trifluormethansulfonsäure
- i. Vak.: im Vakuum
- LAH: Lithiumaluminiumhydrid
- Lut: 2,6-Lutidin
- *n*-BuLi: *n*-Butyllithium
- NMR: Nuclear Magnetic Resonance
- prP_4 : 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan
- PSE: Periodensystem der Elemente
- Raumtemp.: Raumtemperatur
- THF: Tetrahydrofuran
- tdppme: 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan

B. Kristallographischer Anhang

B.1. $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$

Interne Bezeichnung: felix83

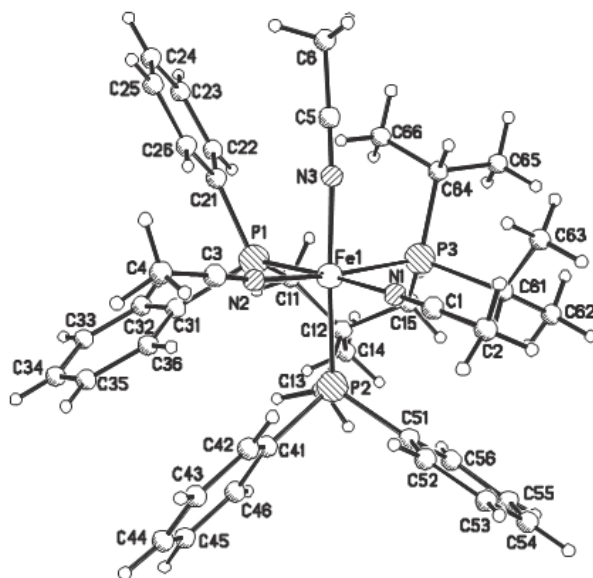


Abb. B.1.: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{trpd}-1)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ortep[®] plot, 50 % Ellipsoide).

Tab. B.1.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	8965(1)	1930(1)	569(1)	17(1)
N(1)	9968(1)	1243(1)	632(1)	22(1)
C(1)	10566(2)	855(1)	641(1)	26(1)
C(2)	11358(2)	382(2)	674(2)	40(1)
N(2)	8794(1)	1745(1)	-474(1)	22(1)
C(3)	8688(2)	1524(1)	-1053(1)	25(1)
C(4)	8580(2)	1265(2)	-1793(1)	40(1)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.1.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(3)	7911(1)	1083(1)	440(1)	22(1)
C(5)	7268(2)	617(1)	344(1)	29(1)
C(6)	6409(2)	44(2)	230(2)	52(1)
P(1)	7824(1)	2756(1)	420(1)	20(1)
P(2)	10181(1)	2915(1)	791(1)	19(1)
P(3)	9130(1)	1939(1)	1780(1)	21(1)
C(11)	7941(2)	3348(1)	1243(1)	27(1)
C(12)	9020(2)	3511(1)	1726(1)	25(1)
C(13)	9803(2)	3690(1)	1273(1)	25(1)
C(14)	9050(2)	4207(1)	2216(1)	37(1)
C(15)	9253(2)	2878(1)	2210(1)	26(1)
C(21)	6480(2)	2399(1)	135(1)	28(1)
C(22)	5747(2)	2653(2)	453(2)	42(1)
C(23)	4734(2)	2386(2)	170(2)	58(1)
C(24)	4446(2)	1872(2)	-412(2)	57(1)
C(25)	5164(2)	1618(2)	-721(2)	48(1)
C(26)	6180(2)	1883(1)	-453(1)	33(1)
C(31)	7827(2)	3439(1)	-263(1)	22(1)
C(32)	7246(2)	4018(1)	-258(1)	32(1)
C(33)	7206(2)	4533(1)	-763(1)	40(1)
C(34)	7730(2)	4469(1)	-1294(1)	37(1)
C(35)	8282(2)	3889(2)	-1320(1)	33(1)
C(36)	8328(2)	3374(1)	-805(1)	26(1)
C(41)	10552(2)	3328(1)	29(1)	22(1)
C(42)	10694(2)	2859(1)	-521(1)	27(1)
C(43)	10968(2)	3145(2)	-1110(1)	34(1)
C(44)	11110(2)	3902(2)	-1152(1)	39(1)
C(45)	11000(2)	4371(1)	-598(1)	36(1)
C(46)	10721(2)	4090(1)	-9(1)	29(1)
C(51)	11448(2)	2788(1)	1307(1)	26(1)
C(52)	12011(2)	2332(1)	994(1)	30(1)
C(53)	12970(2)	2211(2)	1358(2)	41(1)
C(54)	13393(2)	2557(2)	2028(2)	47(1)
C(55)	12851(2)	3018(2)	2339(2)	43(1)

Tab. B.1.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(56)	11879(2)	3134(1)	1987(1)	32(1)
C(61)	10290(2)	1550(1)	2248(1)	26(1)
C(62)	10759(2)	1867(2)	3022(1)	37(1)
C(63)	10132(2)	703(1)	2206(1)	33(1)
C(64)	8093(2)	1385(1)	2073(1)	27(1)
C(65)	8266(2)	1354(2)	2885(1)	40(1)
C(66)	7047(2)	1623(2)	1790(1)	34(1)
Fe(2)	6416(1)	6693(1)	3760(1)	19(1)
N(71)	7273(1)	5922(1)	4078(1)	26(1)
C(71)	7705(2)	5447(1)	4265(1)	34(1)
C(72)	8315(3)	4856(2)	4492(2)	57(1)
N(72)	5445(1)	5883(1)	3215(1)	24(1)
C(73)	4936(2)	5374(1)	2923(1)	27(1)
C(74)	4325(2)	4718(1)	2521(2)	41(1)
N(73)	5806(1)	6443(1)	4555(1)	27(1)
C(75)	5427(2)	6202(2)	4975(1)	35(1)
C(76)	4923(3)	5905(2)	5501(2)	61(1)
P(4)	7499(1)	7649(1)	4390(1)	22(1)
P(5)	7195(1)	6892(1)	2843(1)	20(1)
P(6)	5303(1)	7526(1)	3421(1)	23(1)
C(81)	7805(2)	8362(1)	3809(1)	27(1)
C(82)	7013(2)	8419(1)	3103(1)	25(1)
C(83)	7075(2)	7816(1)	2529(1)	25(1)
C(84)	7289(2)	9177(1)	2832(1)	36(1)
C(85)	5924(2)	8403(1)	3202(1)	28(1)
C(91)	8737(2)	7429(1)	4882(1)	28(1)
C(92)	9635(2)	7831(2)	4839(2)	43(1)
C(93)	10552(2)	7635(2)	5220(2)	58(1)
C(94)	10573(2)	7057(2)	5642(2)	56(1)
C(95)	9689(2)	6669(2)	5702(2)	48(1)
C(96)	8762(2)	6851(2)	5325(1)	36(1)
C(101)	7096(2)	8169(1)	5098(1)	28(1)
C(102)	6918(2)	7812(2)	5687(1)	35(1)
C(103)	6622(2)	8192(2)	6223(1)	48(1)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.1.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(104)	6516(3)	8932(2)	6199(2)	53(1)
C(105)	6679(3)	9289(2)	5622(2)	54(1)
C(106)	6971(2)	8913(2)	5074(2)	41(1)
C(111)	6766(2)	6265(1)	2025(1)	25(1)
C(112)	6585(2)	6528(2)	1347(1)	35(1)
C(113)	6241(2)	6034(2)	744(1)	46(1)
C(114)	6092(2)	5286(2)	811(1)	44(1)
C(115)	6294(2)	5016(2)	1477(2)	38(1)
C(116)	6630(2)	5505(1)	2084(1)	29(1)
C(121)	8564(2)	6809(1)	3015(1)	26(1)
C(122)	8878(2)	6118(1)	3154(1)	33(1)
C(123)	9895(2)	6015(2)	3284(2)	45(1)
C(124)	10610(2)	6604(2)	3270(2)	51(1)
C(125)	10314(2)	7287(2)	3115(2)	48(1)
C(126)	9297(2)	7390(2)	2989(1)	33(1)
C(131)	4658(2)	7790(1)	4139(1)	32(1)
C(132)	4369(2)	8582(2)	4158(2)	45(1)
C(133)	3746(2)	7221(2)	4152(2)	43(1)
C(134)	4222(2)	7213(1)	2643(1)	30(1)
C(135)	3481(2)	7786(2)	2453(2)	45(1)
C(136)	4543(2)	6964(2)	1974(1)	34(1)
B(1)	8616(2)	8967(2)	1201(2)	39(1)
F(1)	9404(1)	9239(1)	912(1)	56(1)
F(2)	8088(1)	9528(1)	1348(1)	50(1)
F(3)	9023(2)	8650(2)	1809(2)	88(1)
F(4)	7977(2)	8466(2)	689(2)	117(1)
B(11)	3585(3)	6526(2)	7033(2)	42(1)
F(11)	4364(2)	6872(1)	6789(1)	75(1)
F(12)	3468(2)	5789(1)	6793(1)	76(1)
F(13)	2721(2)	6831(2)	6837(2)	90(1)
F(14)	3895(2)	6596(2)	7773(1)	79(1)
B(21)	4068(4)	10021(3)	1889(3)	67(1)
F(21)	3350(2)	9557(2)	1373(2)	97(1)
F(22)	3808(6)	10668(2)	2008(3)	167(3)

Tab. B.1.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
F(23)	4961(4)	10054(4)	1692(4)	198(4)
F(24)	4154(7)	9720(3)	2529(3)	190(3)
F(22')	4268(12)	10588(8)	1482(8)	88(4)
F(23')	4699(11)	9632(8)	2108(8)	79(3)
F(24')	3331(12)	10200(11)	2228(9)	106(5)
B(31)	2347(3)	4828(3)	3605(2)	59(1)
F(31)	2678(3)	4145(2)	3691(2)	130(1)
F(32)	1522(3)	4869(2)	3845(2)	131(1)
F(33)	2139(4)	4931(4)	2925(2)	207(3)
F(34)	3091(4)	5272(3)	3967(5)	247(4)

Tab. B.2.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	11727	500	308	60
H(2B)	11057	-137	591	60
H(2C)	11824	462	1145	60
H(4A)	8573	1689	-2083	59
H(4B)	7946	935	-1961	59
H(4C)	9147	998	-1834	59
H(6A)	6127	45	652	78
H(6B)	6628	-438	147	78
H(6C)	5893	141	-185	78
H(11A)	7697	3823	1111	32
H(11B)	7492	3108	1522	32
H(13A)	10420	3960	1593	30
H(13B)	9528	4032	920	30
H(14A)	9714	4310	2549	55
H(14B)	8527	4127	2485	55
H(14C)	8928	4628	1928	55
H(15A)	8801	2870	2543	31
H(15B)	9953	3000	2500	31
H(22)	5937	3003	856	50

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.2.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(23)	4233	2560	382	70
H(24)	3753	1695	-597	69
H(25)	4968	1260	-1118	57
H(26)	6672	1710	-673	40
H(32)	6872	4060	97	38
H(33)	6818	4930	-746	48
H(34)	7707	4824	-1637	45
H(35)	8632	3838	-1686	40
H(36)	8709	2973	-828	32
H(42)	10602	2339	-492	32
H(43)	11059	2821	-1484	41
H(44)	11281	4098	-1560	46
H(45)	11117	4890	-621	44
H(46)	10645	4417	369	34
H(52)	11734	2102	528	36
H(53)	13336	1890	1144	49
H(54)	14052	2479	2274	57
H(55)	13145	3258	2799	52
H(56)	11512	3447	2209	39
H(61)	10811	1684	1975	31
H(62A)	10864	2408	3039	55
H(62B)	11408	1682	3193	55
H(62C)	10303	1713	3325	55
H(63A)	9837	510	1711	50
H(63B)	9675	539	2505	50
H(63C)	10783	519	2374	50
H(64)	8061	866	1869	33
H(65A)	8936	1210	3077	59
H(65B)	7750	990	2991	59
H(65C)	8221	1841	3103	59
H(66A)	6923	1646	1272	51
H(66B)	7020	2111	2015	51
H(66C)	6531	1264	1901	51
H(72A)	8276	4506	4082	85

Tab. B.2.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(72B)	8058	4598	4858	85
H(72C)	9018	5068	4688	85
H(74A)	4288	4751	2012	61
H(74B)	3644	4684	2604	61
H(74C)	4633	4277	2678	61
H(76A)	4876	6307	5843	91
H(76B)	5310	5539	5752	91
H(76C)	4244	5670	5262	91
H(81A)	7927	8847	4087	32
H(81B)	8446	8273	3687	32
H(83A)	7662	7972	2330	30
H(83B)	6461	7785	2138	30
H(84A)	7996	9227	2801	54
H(84B)	7193	9571	3164	54
H(84C)	6853	9212	2360	54
H(85A)	5498	8548	2757	33
H(85B)	5930	8786	3584	33
H(92)	9629	8237	4552	51
H(93)	11168	7908	5185	69
H(94)	11201	6925	5893	67
H(95)	9706	6273	6002	58
H(96)	8150	6581	5371	43
H(102)	7000	7304	5718	42
H(103)	6489	7940	6615	57
H(104)	6331	9193	6578	63
H(105)	6593	9796	5597	65
H(106)	7087	9168	4679	49
H(112)	6695	7043	1298	42
H(113)	6109	6214	284	55
H(114)	5849	4953	398	53
H(115)	6205	4499	1520	46
H(116)	6766	5319	2542	35
H(122)	8388	5709	3160	39
H(123)	10093	5542	3380	54

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.2.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(124)	11304	6540	3368	61
H(125)	10805	7689	3093	57
H(126)	9102	7863	2885	40
H(131)	5159	7763	4600	39
H(13C)	4955	8935	4144	67
H(13D)	4150	8689	4596	67
H(13E)	3818	8625	3744	67
H(13F)	3940	6722	4130	65
H(13G)	3192	7267	3741	65
H(13H)	3526	7314	4593	65
H(134)	3832	6772	2781	36
H(13I)	3257	7942	2877	67
H(13J)	2896	7564	2081	67
H(13K)	3818	8215	2279	67
H(13L)	5003	6590	2086	51
H(13M)	4887	7389	1799	51
H(13N)	3946	6753	1607	51

Tab. B.3.: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

Fe(1)-N(1)	1.9505(18)	Fe(1)-P(2)	2.2655(6)
Fe(1)-N(3)	1.9617(18)	Fe(1)-P(1)	2.2744(6)
Fe(1)-N(2)	1.9834(18)	Fe(1)-P(3)	2.3002(6)
N(1)-Fe(1)-N(3)	88.97(7)	N(2)-Fe(1)-P(1)	92.04(5)
N(1)-Fe(1)-N(2)	84.29(7)	P(2)-Fe(1)-P(1)	87.01(2)
N(3)-Fe(1)-N(2)	83.71(7)	N(1)-Fe(1)-P(3)	89.80(5)
N(1)-Fe(1)-P(2)	91.55(5)	N(3)-Fe(1)-P(3)	88.99(5)
N(3)-Fe(1)-P(2)	176.42(5)	N(2)-Fe(1)-P(3)	170.67(5)
N(2)-Fe(1)-P(2)	99.86(5)	P(2)-Fe(1)-P(3)	87.47(2)
N(1)-Fe(1)-P(1)	175.78(5)	P(1)-Fe(1)-P(3)	94.10(2)
N(3)-Fe(1)-P(1)	92.71(5)	C(41)-P(2)-Fe(1)	118.23(7)
C(1)-N(1)-Fe(1)	176.68(18)	C(13)-P(2)-Fe(1)	111.14(7)
C(3)-N(2)-Fe(1)	169.23(18)	C(51)-P(2)-Fe(1)	118.15(7)
C(5)-N(3)-Fe(1)	176.33(18)	C(15)-P(3)-Fe(1)	112.59(7)

Tab. B.3.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(21)-P(1)-Fe(1)	118.25(8)	C(64)-P(3)-Fe(1)	115.84(7)
C(11)-P(1)-Fe(1)	111.72(7)	C(61)-P(3)-Fe(1)	112.81(7)
C(31)-P(1)-Fe(1)	120.10(7)	C(3)-C(4)	1.453(3)
N(1)-C(1)	1.140(3)	N(3)-C(5)	1.132(3)
C(1)-C(2)	1.454(3)	C(5)-C(6)	1.456(3)
N(2)-C(3)	1.142(3)	N(3)-C(5)-C(6)	177.1(3)
N(1)-C(1)-C(2)	177.6(3)		
N(2)-C(3)-C(4)	177.9(3)		
P(1)-C(21)	1.833(2)	C(32)-C(33)	1.389(3)
P(1)-C(11)	1.844(2)	C(33)-C(34)	1.388(4)
P(1)-C(31)	1.864(2)	C(34)-C(35)	1.373(4)
P(2)-C(41)	1.839(2)	C(35)-C(36)	1.403(3)
P(2)-C(13)	1.841(2)	C(41)-C(42)	1.393(3)
P(2)-C(51)	1.843(2)	C(41)-C(46)	1.394(3)
P(3)-C(15)	1.841(2)	C(42)-C(43)	1.389(3)
P(3)-C(64)	1.866(2)	C(43)-C(44)	1.385(4)
P(3)-C(61)	1.875(2)	C(44)-C(45)	1.382(4)
C(11)-C(12)	1.548(3)	C(45)-C(46)	1.389(3)
C(12)-C(14)	1.538(3)	C(51)-C(56)	1.398(3)
C(12)-C(15)	1.541(3)	C(51)-C(52)	1.400(4)
C(12)-C(13)	1.552(3)	C(52)-C(53)	1.390(3)
C(21)-C(26)	1.393(4)	C(53)-C(54)	1.381(4)
C(21)-C(22)	1.401(4)	C(54)-C(55)	1.383(5)
C(22)-C(23)	1.394(4)	C(55)-C(56)	1.397(4)
C(23)-C(24)	1.382(6)	C(61)-C(63)	1.534(3)
C(24)-C(25)	1.373(5)	C(61)-C(62)	1.542(3)
C(25)-C(26)	1.393(3)	C(64)-C(66)	1.533(3)
C(31)-C(36)	1.386(3)	C(64)-C(65)	1.539(3)
C(31)-C(32)	1.393(3)	C(32)-C(31)-P(1)	118.65(17)
C(21)-P(1)-C(11)	104.91(11)	C(33)-C(32)-C(31)	120.9(2)
C(21)-P(1)-C(31)	96.79(9)	C(34)-C(33)-C(32)	120.2(2)
C(11)-P(1)-C(31)	102.70(10)	C(35)-C(34)-C(33)	119.6(2)
C(41)-P(2)-C(13)	103.94(10)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0(2)
C(41)-P(2)-C(51)	98.14(10)	C(31)-C(36)-C(35)	121.0(2)
C(13)-P(2)-C(51)	105.36(10)	C(42)-C(41)-C(46)	119.2(2)
C(15)-P(3)-C(64)	106.51(11)	C(42)-C(41)-P(2)	118.33(16)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.3.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(15)-P(3)-C(61)	104.69(10)	C(46)-C(41)-P(2)	122.47(17)
C(64)-P(3)-C(61)	103.37(10)	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(2)
C(12)-C(11)-P(1)	115.19(16)	C(44)-C(43)-C(42)	120.1(2)
C(14)-C(12)-C(15)	106.94(17)	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(2)
C(14)-C(12)-C(11)	107.4(2)	C(44)-C(45)-C(46)	120.6(2)
C(15)-C(12)-C(11)	110.55(18)	C(45)-C(46)-C(41)	119.9(2)
C(14)-C(12)-C(13)	107.23(19)	C(56)-C(51)-C(52)	118.7(2)
C(15)-C(12)-C(13)	113.73(19)	C(56)-C(51)-P(2)	123.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)	110.69(17)	C(52)-C(51)-P(2)	118.00(17)
C(12)-C(13)-P(2)	118.04(14)	C(53)-C(52)-C(51)	120.7(2)
C(12)-C(15)-P(3)	117.77(14)	C(54)-C(53)-C(52)	120.3(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.2(2)	C(53)-C(54)-C(55)	119.6(2)
C(26)-C(21)-P(1)	117.57(18)	C(54)-C(55)-C(56)	120.9(3)
C(22)-C(21)-P(1)	123.1(2)	C(55)-C(56)-C(51)	119.8(3)
C(23)-C(22)-C(21)	119.1(3)	C(63)-C(61)-C(62)	110.44(18)
C(24)-C(23)-C(22)	121.1(3)	C(63)-C(61)-P(3)	112.10(16)
C(25)-C(24)-C(23)	119.9(3)	C(62)-C(61)-P(3)	115.99(17)
C(24)-C(25)-C(26)	120.1(3)	C(66)-C(64)-C(65)	108.2(2)
C(21)-C(26)-C(25)	120.6(3)	C(66)-C(64)-P(3)	114.06(15)
C(36)-C(31)-C(32)	118.1(2)	C(65)-C(64)-P(3)	114.52(17)
C(36)-C(31)-P(1)	123.09(16)		
Fe(2)-N(72)	1.9585(19)	Fe(2)-P(4)	2.2639(6)
Fe(2)-N(73)	1.9631(19)	Fe(2)-P(6)	2.2883(6)
Fe(2)-N(71)	1.9677(19)	Fe(2)-P(5)	2.2954(6)
N(72)-Fe(2)-N(73)	85.15(8)	N(71)-Fe(2)-P(6)	174.78(6)
N(72)-Fe(2)-N(71)	85.60(8)	P(4)-Fe(2)-P(6)	87.29(2)
N(73)-Fe(2)-N(71)	84.56(8)	N(72)-Fe(2)-P(5)	93.34(6)
N(72)-Fe(2)-P(4)	178.29(6)	N(73)-Fe(2)-P(5)	174.92(6)
N(73)-Fe(2)-P(4)	94.29(6)	N(71)-Fe(2)-P(5)	90.49(6)
N(71)-Fe(2)-P(4)	95.96(6)	P(4)-Fe(2)-P(5)	87.35(2)
N(72)-Fe(2)-P(6)	91.11(6)	P(6)-Fe(2)-P(5)	93.76(2)
N(73)-Fe(2)-P(6)	91.12(6)	C(83)-P(5)-Fe(2)	111.87(7)
C(71)-N(71)-Fe(2)	175.0(2)	C(111)-P(5)-Fe(2)	118.12(8)
C(73)-N(72)-Fe(2)	174.30(18)	C(121)-P(5)-Fe(2)	117.48(7)
C(75)-N(73)-Fe(2)	170.7(2)	C(85)-P(6)-Fe(2)	112.40(8)
C(81)-P(4)-Fe(2)	111.38(7)	C(134)-P(6)-Fe(2)	116.20(8)

Tab. B.3.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(91)-P(4)-Fe(2)	116.47(8)	C(131)-P(6)-Fe(2)	112.77(8)
C(101)-P(4)-Fe(2)	117.97(7)	C(73)-C(74)	1.459(3)
N(71)-C(71)	1.133(3)	N(73)-C(75)	1.141(3)
C(71)-C(72)	1.464(4)	C(75)-C(76)	1.449(4)
N(72)-C(73)	1.137(3)	N(73)-C(75)-C(76)	178.5(3)
N(71)-C(71)-C(72)	176.6(3)		
N(72)-C(73)-C(74)	176.5(3)		
P(4)-C(81)	1.839(2)	C(102)-C(103)	1.380(4)
P(4)-C(91)	1.845(2)	C(103)-C(104)	1.378(5)
P(4)-C(101)	1.846(2)	C(104)-C(105)	1.370(5)
P(5)-C(83)	1.837(2)	C(105)-C(106)	1.391(4)
P(5)-C(111)	1.844(2)	C(111)-C(116)	1.395(3)
P(5)-C(121)	1.856(2)	C(111)-C(112)	1.397(3)
P(6)-C(85)	1.847(2)	C(112)-C(113)	1.395(4)
P(6)-C(134)	1.870(2)	C(113)-C(114)	1.378(5)
P(6)-C(131)	1.879(3)	C(114)-C(115)	1.382(4)
C(81)-C(82)	1.555(3)	C(115)-C(116)	1.394(3)
C(82)-C(84)	1.544(3)	C(121)-C(126)	1.391(3)
C(82)-C(83)	1.545(3)	C(121)-C(122)	1.398(3)
C(82)-C(85)	1.547(3)	C(122)-C(123)	1.396(4)
C(91)-C(92)	1.385(4)	C(123)-C(124)	1.380(5)
C(91)-C(96)	1.394(4)	C(124)-C(125)	1.382(5)
C(92)-C(93)	1.399(4)	C(125)-C(126)	1.396(4)
C(93)-C(94)	1.367(5)	C(131)-C(133)	1.542(4)
C(94)-C(95)	1.368(5)	C(131)-C(132)	1.544(4)
C(95)-C(96)	1.399(4)	C(134)-C(136)	1.523(4)
C(101)-C(106)	1.390(4)	C(134)-C(135)	1.538(3)
C(101)-C(102)	1.398(3)	C(102)-C(101)-P(4)	119.54(19)
C(81)-P(4)-C(91)	104.50(11)	C(103)-C(102)-C(101)	120.4(3)
C(81)-P(4)-C(101)	103.81(11)	C(104)-C(103)-C(102)	121.1(3)
C(91)-P(4)-C(101)	101.04(10)	C(105)-C(104)-C(103)	119.2(3)
C(83)-P(5)-C(111)	104.10(10)	C(104)-C(105)-C(106)	120.5(3)
C(83)-P(5)-C(121)	104.99(11)	C(101)-C(106)-C(105)	120.8(3)
C(111)-P(5)-C(121)	98.39(10)	C(116)-C(111)-C(112)	119.1(2)
C(85)-P(6)-C(134)	106.13(11)	C(116)-C(111)-P(5)	118.89(16)
C(85)-P(6)-C(131)	105.40(11)	C(112)-C(111)-P(5)	122.00(18)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.3.: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

C(134)-P(6)-C(131)	102.94(11)	C(113)-C(112)-C(111)	120.0(3)
C(82)-C(81)-P(4)	117.44(15)	C(114)-C(113)-C(112)	120.3(3)
C(84)-C(82)-C(83)	107.62(18)	C(113)-C(114)-C(115)	120.4(2)
C(84)-C(82)-C(85)	106.74(19)	C(114)-C(115)-C(116)	119.9(3)
C(83)-C(82)-C(85)	111.14(18)	C(115)-C(116)-C(111)	120.4(2)
C(84)-C(82)-C(81)	106.92(18)	C(126)-C(121)-C(122)	117.8(2)
C(83)-C(82)-C(81)	110.79(18)	C(126)-C(121)-P(5)	123.71(19)
C(85)-C(82)-C(81)	113.29(18)	C(122)-C(121)-P(5)	118.43(18)
C(82)-C(83)-P(5)	115.11(14)	C(123)-C(122)-C(121)	121.5(3)
C(82)-C(85)-P(6)	117.85(15)	C(124)-C(123)-C(122)	119.6(3)
C(92)-C(91)-C(96)	119.2(2)	C(123)-C(124)-C(125)	119.9(3)
C(92)-C(91)-P(4)	122.22(19)	C(124)-C(125)-C(126)	120.4(3)
C(96)-C(91)-P(4)	118.53(19)	C(121)-C(126)-C(125)	120.8(3)
C(91)-C(92)-C(93)	119.7(3)	C(133)-C(131)-C(132)	110.7(2)
C(94)-C(93)-C(92)	120.8(3)	C(133)-C(131)-P(6)	111.94(19)
C(93)-C(94)-C(95)	119.9(3)	C(132)-C(131)-P(6)	116.38(19)
C(94)-C(95)-C(96)	120.5(3)	C(136)-C(134)-C(135)	108.7(2)
C(91)-C(96)-C(95)	119.8(3)	C(136)-C(134)-P(6)	113.75(16)
C(106)-C(101)-C(102)	118.0(2)	C(135)-C(134)-P(6)	113.98(17)
C(106)-C(101)-P(4)	122.43(18)		
B(1)-F(3)	1.369(4)	B(11)-F(13)	1.350(4)
B(1)-F(2)	1.373(3)	B(11)-F(11)	1.371(4)
B(1)-F(1)	1.383(3)	B(11)-F(12)	1.380(4)
B(1)-F(4)	1.386(4)	B(11)-F(14)	1.392(4)
F(3)-B(1)-F(2)	110.9(3)	F(13)-B(11)-F(11)	113.2(3)
F(3)-B(1)-F(1)	107.5(2)	F(13)-B(11)-F(12)	112.2(3)
F(2)-B(1)-F(1)	110.2(2)	F(11)-B(11)-F(12)	107.1(3)
F(3)-B(1)-F(4)	112.8(3)	F(13)-B(11)-F(14)	108.5(3)
F(2)-B(1)-F(4)	108.4(2)	F(11)-B(11)-F(14)	106.2(3)
F(1)-B(1)-F(4)	107.0(3)	F(12)-B(11)-F(14)	109.4(3)
B(21)-F(23')	1.199(14)	B(31)-F(34)	1.274(6)
B(21)-F(22)	1.296(6)	B(31)-F(33)	1.310(5)
B(21)-F(23)	1.360(7)	B(31)-F(32)	1.325(5)
B(21)-F(24)	1.367(7)	B(31)-F(31)	1.381(5)
B(21)-F(22')	1.374(14)	F(34)-B(31)-F(33)	113.1(6)
B(21)-F(24')	1.383(16)	F(34)-B(31)-F(32)	111.8(5)

Tab. B.3.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

B(21)-F(21)	1.401(5)	F(33)-B(31)-F(32)	108.7(4)
F(22)-B(21)-F(23)	112.9(6)	F(34)-B(31)-F(31)	103.3(5)
F(22)-B(21)-F(24)	103.7(5)	F(33)-B(31)-F(31)	108.4(4)
F(23)-B(21)-F(24)	110.0(6)	F(32)-B(31)-F(31)	111.3(4)
F(23')-B(21)-F(22')	120.4(10)		
F(24)-B(21)-F(22')	151.7(8)		
F(23')-B(21)-F(24')	125.2(11)		
F(23)-B(21)-F(24')	160.6(9)		
F(22')-B(21)-F(24')	108.3(10)		
F(23')-B(21)-F(21)	103.6(8)		
F(22)-B(21)-F(21)	114.2(5)		
F(23)-B(21)-F(21)	107.6(4)		
F(24)-B(21)-F(21)	108.3(5)		
F(22')-B(21)-F(21)	99.6(7)		
F(24')-B(21)-F(21)	90.9(8)		

Tab. B.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	18(1)	15(1)	18(1)	1(1)	6(1)	3(1)
N(1)	23(1)	20(1)	22(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(1)	26(1)	23(1)	30(1)	2(1)	8(1)	5(1)
C(2)	38(1)	36(1)	53(2)	8(1)	14(1)	22(1)
N(2)	21(1)	22(1)	23(1)	1(1)	7(1)	4(1)
C(3)	23(1)	28(1)	26(1)	2(1)	7(1)	7(1)
C(4)	40(1)	57(2)	23(1)	-4(1)	5(1)	18(1)
N(3)	23(1)	19(1)	24(1)	1(1)	7(1)	5(1)
C(5)	23(1)	24(1)	38(1)	6(1)	5(1)	1(1)
C(6)	30(1)	41(2)	77(2)	16(2)	1(1)	-14(1)
P(1)	21(1)	20(1)	21(1)	2(1)	7(1)	7(1)
P(2)	22(1)	16(1)	20(1)	1(1)	6(1)	2(1)
P(3)	26(1)	19(1)	18(1)	2(1)	7(1)	4(1)
C(11)	35(1)	27(1)	23(1)	2(1)	12(1)	13(1)
C(12)	38(1)	19(1)	20(1)	0(1)	9(1)	7(1)
C(13)	33(1)	17(1)	25(1)	-1(1)	9(1)	3(1)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(14)	61(2)	24(1)	29(1)	-4(1)	17(1)	12(1)
C(15)	39(1)	20(1)	20(1)	1(1)	8(1)	7(1)
C(21)	22(1)	31(1)	35(1)	14(1)	10(1)	10(1)
C(22)	32(1)	46(2)	58(2)	19(1)	24(1)	17(1)
C(23)	30(1)	67(2)	94(3)	47(2)	34(2)	21(1)
C(24)	22(1)	55(2)	93(3)	42(2)	2(1)	0(1)
C(25)	30(1)	41(2)	63(2)	24(1)	-7(1)	-5(1)
C(26)	26(1)	34(1)	38(1)	12(1)	2(1)	3(1)
C(31)	24(1)	20(1)	20(1)	2(1)	3(1)	3(1)
C(32)	44(1)	27(1)	27(1)	4(1)	9(1)	15(1)
C(33)	55(2)	28(1)	36(1)	7(1)	4(1)	17(1)
C(34)	43(1)	33(1)	32(1)	12(1)	0(1)	2(1)
C(35)	32(1)	41(1)	27(1)	11(1)	6(1)	2(1)
C(36)	24(1)	30(1)	25(1)	4(1)	5(1)	5(1)
C(41)	22(1)	20(1)	25(1)	3(1)	7(1)	0(1)
C(42)	27(1)	25(1)	30(1)	2(1)	11(1)	2(1)
C(43)	40(1)	36(1)	32(1)	5(1)	20(1)	8(1)
C(44)	45(1)	40(1)	40(1)	18(1)	24(1)	11(1)
C(45)	42(1)	26(1)	45(1)	13(1)	17(1)	4(1)
C(46)	34(1)	21(1)	32(1)	3(1)	10(1)	1(1)
C(51)	24(1)	23(1)	29(1)	7(1)	3(1)	-2(1)
C(52)	25(1)	31(1)	36(1)	7(1)	9(1)	3(1)
C(53)	26(1)	51(2)	50(2)	20(1)	11(1)	8(1)
C(54)	27(1)	58(2)	53(2)	25(1)	0(1)	-1(1)
C(55)	36(1)	45(2)	38(1)	11(1)	-8(1)	-11(1)
C(56)	35(1)	27(1)	30(1)	3(1)	0(1)	-4(1)
C(61)	30(1)	25(1)	23(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(62)	41(1)	38(1)	27(1)	5(1)	-3(1)	5(1)
C(63)	42(1)	26(1)	35(1)	9(1)	10(1)	10(1)
C(64)	32(1)	27(1)	26(1)	6(1)	13(1)	4(1)
C(65)	50(2)	45(2)	31(1)	14(1)	21(1)	7(1)
C(66)	32(1)	37(1)	38(1)	9(1)	16(1)	6(1)
Fe(2)	20(1)	19(1)	18(1)	1(1)	4(1)	3(1)
N(71)	29(1)	26(1)	23(1)	1(1)	5(1)	5(1)

Tab. B.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(71)	42(1)	32(1)	28(1)	1(1)	3(1)	13(1)
C(72)	72(2)	45(2)	52(2)	7(1)	-1(2)	35(2)
N(72)	25(1)	23(1)	26(1)	4(1)	6(1)	5(1)
C(73)	26(1)	25(1)	29(1)	5(1)	5(1)	3(1)
C(74)	36(1)	30(1)	49(2)	-6(1)	2(1)	-5(1)
N(73)	30(1)	27(1)	25(1)	3(1)	7(1)	6(1)
C(75)	37(1)	41(1)	32(1)	5(1)	15(1)	10(1)
C(76)	65(2)	81(3)	51(2)	25(2)	38(2)	13(2)
P(4)	23(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
P(5)	22(1)	21(1)	18(1)	1(1)	5(1)	5(1)
P(6)	22(1)	22(1)	24(1)	1(1)	4(1)	6(1)
C(81)	29(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(82)	30(1)	20(1)	25(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(83)	29(1)	26(1)	21(1)	3(1)	6(1)	6(1)
C(84)	49(1)	23(1)	39(1)	7(1)	17(1)	3(1)
C(85)	31(1)	23(1)	32(1)	4(1)	9(1)	8(1)
C(91)	27(1)	32(1)	24(1)	-5(1)	0(1)	6(1)
C(92)	29(1)	57(2)	39(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(93)	30(1)	83(2)	53(2)	-5(2)	-3(1)	7(2)
C(94)	39(2)	74(2)	47(2)	-12(2)	-13(1)	26(2)
C(95)	57(2)	46(2)	34(1)	-7(1)	-10(1)	24(1)
C(96)	41(1)	35(1)	28(1)	-5(1)	-2(1)	12(1)
C(101)	29(1)	30(1)	22(1)	-4(1)	3(1)	3(1)
C(102)	38(1)	44(1)	23(1)	3(1)	5(1)	12(1)
C(103)	55(2)	70(2)	22(1)	5(1)	12(1)	19(2)
C(104)	61(2)	67(2)	35(1)	-12(1)	19(1)	20(2)
C(105)	76(2)	40(2)	52(2)	-10(1)	26(2)	13(2)
C(106)	58(2)	30(1)	38(1)	-3(1)	19(1)	7(1)
C(111)	26(1)	29(1)	21(1)	-3(1)	5(1)	9(1)
C(112)	45(1)	39(1)	23(1)	1(1)	6(1)	19(1)
C(113)	58(2)	56(2)	24(1)	-5(1)	3(1)	30(2)
C(114)	42(1)	51(2)	33(1)	-19(1)	-3(1)	20(1)
C(115)	34(1)	31(1)	48(1)	-14(1)	8(1)	7(1)
C(116)	28(1)	29(1)	30(1)	-4(1)	6(1)	7(1)

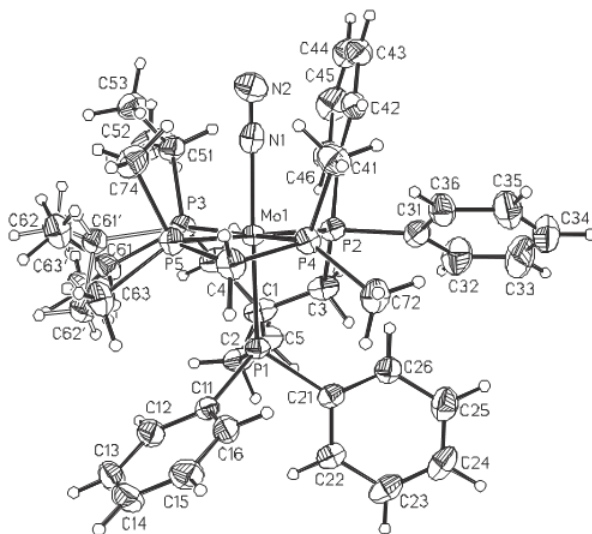
B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(121)	24(1)	33(1)	20(1)	-1(1)	6(1)	6(1)
C(122)	30(1)	36(1)	33(1)	1(1)	7(1)	10(1)
C(123)	35(1)	52(2)	48(2)	-1(1)	5(1)	19(1)
C(124)	25(1)	71(2)	56(2)	0(2)	6(1)	12(1)
C(125)	29(1)	60(2)	54(2)	0(1)	15(1)	-3(1)
C(126)	31(1)	39(1)	32(1)	4(1)	12(1)	3(1)
C(131)	29(1)	36(1)	34(1)	0(1)	11(1)	9(1)
C(132)	46(2)	42(2)	52(2)	-3(1)	18(1)	19(1)
C(133)	31(1)	52(2)	50(2)	5(1)	17(1)	6(1)
C(134)	24(1)	31(1)	33(1)	1(1)	-3(1)	8(1)
C(135)	36(1)	46(2)	47(2)	-3(1)	-8(1)	19(1)
C(136)	31(1)	38(1)	29(1)	0(1)	-2(1)	5(1)
B(1)	32(1)	32(1)	56(2)	2(1)	17(1)	7(1)
F(1)	39(1)	91(2)	45(1)	15(1)	20(1)	11(1)
F(2)	56(1)	41(1)	64(1)	9(1)	24(1)	24(1)
F(3)	73(1)	105(2)	118(2)	83(2)	55(1)	48(1)
F(4)	37(1)	86(2)	207(3)	-84(2)	11(2)	-1(1)
B(11)	44(2)	35(2)	51(2)	4(1)	15(1)	10(1)
F(11)	66(1)	80(2)	82(2)	1(1)	34(1)	-4(1)
F(12)	99(2)	35(1)	78(1)	-2(1)	-10(1)	11(1)
F(13)	54(1)	89(2)	124(2)	10(2)	4(1)	36(1)
F(14)	104(2)	89(2)	48(1)	1(1)	18(1)	26(1)
B(21)	72(3)	55(2)	70(3)	-4(2)	4(2)	20(2)
F(21)	78(2)	117(2)	88(2)	-20(2)	19(1)	-2(2)
F(22)	268(7)	71(3)	161(5)	4(3)	27(5)	77(4)
F(23)	77(3)	245(7)	250(7)	-125(6)	61(4)	-55(4)
F(24)	340(9)	109(4)	87(3)	22(3)	-27(5)	43(5)
B(31)	55(2)	75(3)	51(2)	9(2)	16(2)	23(2)
F(31)	148(3)	129(3)	143(3)	35(2)	63(3)	80(3)
F(32)	115(2)	197(4)	122(3)	64(3)	66(2)	92(3)
F(33)	253(5)	351(8)	93(2)	110(4)	95(3)	213(6)
F(34)	157(4)	146(4)	376(9)	-68(5)	-9(5)	-56(4)

B.2. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$

Interne Bezeichnung: felix91

Abb. B.2.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd}-1)(\text{dmpm})]$ (Ortep[®]plot, 50 % Ellipsoide).Tab. B.5.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	3571(1)	4520(1)	2033(1)	20(1)
P(1)	4371(1)	5681(1)	1843(1)	23(1)
P(2)	5424(1)	4324(1)	2788(1)	26(1)
P(3)	3127(1)	5076(1)	2994(1)	25(1)
N(1)	3011(2)	3550(1)	2284(1)	30(1)
N(2)	2707(2)	3051(1)	2405(1)	43(1)
C(1)	5319(2)	5790(1)	3272(1)	36(1)
C(2)	4812(2)	6228(1)	2622(1)	33(1)
C(3)	6108(2)	5171(1)	3178(1)	35(1)
C(4)	4372(2)	5521(1)	3570(1)	38(1)
C(5)	6051(3)	6322(2)	3782(1)	50(1)
C(11)	3534(2)	6329(1)	1224(1)	27(1)
C(12)	2967(2)	6928(1)	1374(1)	36(1)
C(13)	2288(2)	7343(1)	859(2)	47(1)
C(14)	2163(2)	7169(1)	198(1)	50(1)
C(15)	2731(2)	6583(1)	42(1)	44(1)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.5.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(16)	3412(2)	6167(1)	550(1)	33(1)
C(21)	5706(2)	5777(1)	1585(1)	28(1)
C(22)	6178(2)	6453(1)	1550(1)	36(1)
C(23)	7212(2)	6522(2)	1416(1)	45(1)
C(24)	7781(2)	5911(2)	1301(1)	47(1)
C(25)	7315(2)	5241(2)	1316(1)	44(1)
C(26)	6276(2)	5176(1)	1458(1)	32(1)
C(31)	6618(2)	3887(1)	2539(1)	34(1)
C(32)	7752(2)	4033(2)	2829(2)	56(1)
C(33)	8581(2)	3670(2)	2611(2)	76(1)
C(34)	8303(3)	3160(2)	2124(2)	65(1)
C(35)	7185(3)	3003(2)	1835(1)	54(1)
C(36)	6353(2)	3364(1)	2040(1)	40(1)
C(41)	5549(2)	3709(1)	3516(1)	31(1)
C(42)	5247(2)	2993(1)	3367(1)	37(1)
C(43)	5298(2)	2493(1)	3869(1)	47(1)
C(44)	5652(2)	2695(2)	4532(1)	53(1)
C(45)	5966(2)	3401(2)	4690(1)	55(1)
C(46)	5921(2)	3902(2)	4188(1)	43(1)
C(51)	2763(2)	4436(1)	3603(1)	33(1)
C(52)	2870(3)	4718(2)	4311(1)	66(1)
C(53)	1604(2)	4074(1)	3329(1)	40(1)
C(61)	2089(3)	5844(2)	2819(1)	33(1)
C(62)	866(3)	5585(2)	2600(2)	47(1)
C(63)	2203(3)	6436(2)	3337(2)	53(1)
C(61')	1725(13)	5635(7)	2888(6)	32(3)
C(62')	1746(10)	6288(6)	2444(6)	38(3)
C(63')	1411(12)	5899(7)	3519(6)	46(3)
P(4)	3553(1)	3970(1)	947(1)	25(1)
P(5)	1732(1)	4655(1)	1189(1)	26(1)
C(71)	2197(2)	4372(1)	455(1)	31(1)
C(72)	4466(2)	4057(1)	383(1)	35(1)
C(73)	3251(2)	3004(1)	828(1)	39(1)
C(74)	597(2)	4004(1)	1187(1)	41(1)

Tab. B.5.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(75)	855(2)	5458(1)	888(1)	38(1)

Tab. B.6.: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

Mo(1)-N(1)	2.047(2)	Mo(1)-P(1)	2.4439(5)
Mo(1)-P(2)	2.4130(6)	Mo(1)-P(5)	2.4653(6)
Mo(1)-P(3)	2.4428(5)	Mo(1)-P(4)	2.4749(5)
N(1)-Mo(1)-P(2)	91.43(5)	P(3)-Mo(1)-P(5)	99.835(19)
N(1)-Mo(1)-P(3)	89.64(5)	P(1)-Mo(1)-P(5)	97.317(18)
P(2)-Mo(1)-P(3)	85.16(2)	N(1)-Mo(1)-P(4)	87.25(5)
N(1)-Mo(1)-P(1)	174.35(5)	P(2)-Mo(1)-P(4)	107.53(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	83.594(18)	P(3)-Mo(1)-P(4)	166.994(19)
P(3)-Mo(1)-P(1)	87.283(17)	P(1)-Mo(1)-P(4)	96.780(18)
N(1)-Mo(1)-P(5)	87.87(5)	P(5)-Mo(1)-P(4)	67.444(19)
P(2)-Mo(1)-P(5)	174.951(18)	P(2)-C(31)	1.872(2)
N(1)-N(2)	1.055(3)	P(3)-C(4)	1.859(2)
P(1)-C(11)	1.853(2)	P(3)-C(51)	1.879(2)
P(1)-C(2)	1.864(2)	P(3)-C(61)	1.881(3)
P(1)-C(21)	1.873(2)	P(3)-C(61')	1.974(14)
P(2)-C(3)	1.860(2)	C(34)-C(35)	1.373(5)
P(2)-C(41)	1.869(2)	C(35)-C(36)	1.386(4)
C(1)-C(5)	1.544(3)	C(41)-C(42)	1.392(3)
C(1)-C(4)	1.547(3)	C(41)-C(46)	1.394(3)
C(1)-C(3)	1.551(4)	C(42)-C(43)	1.385(3)
C(1)-C(2)	1.554(3)	C(43)-C(44)	1.379(4)
C(11)-C(12)	1.392(3)	C(44)-C(45)	1.380(4)
C(11)-C(16)	1.403(3)	C(45)-C(46)	1.387(3)
C(12)-C(13)	1.395(3)	C(51)-C(52)	1.536(3)
C(13)-C(14)	1.380(4)	C(51)-C(53)	1.537(3)
C(14)-C(15)	1.378(4)	C(61)-C(63)	1.519(4)
C(15)-C(16)	1.388(3)	C(61)-C(62)	1.525(5)
C(21)-C(26)	1.381(3)	C(61')-C(62')	1.528(12)
C(21)-C(22)	1.393(3)	C(61')-C(63')	1.546(13)
C(22)-C(23)	1.384(3)	P(4)-C(73)	1.834(2)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.6.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(23)-C(24)	1.386(4)	P(4)-C(72)	1.843(2)
C(24)-C(25)	1.373(4)	P(4)-C(71)	1.856(2)
C(25)-C(26)	1.396(3)	P(5)-C(74)	1.845(2)
C(31)-C(32)	1.386(3)	P(5)-C(75)	1.845(2)
C(31)-C(36)	1.393(3)	P(5)-C(71)	1.851(2)
C(32)-C(33)	1.400(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119.8(2)
C(33)-C(34)	1.358(5)	C(21)-C(26)-C(25)	120.9(2)
C(11)-P(1)-C(2)	102.93(10)	C(32)-C(31)-C(36)	117.5(2)
C(11)-P(1)-C(21)	95.91(9)	C(32)-C(31)-P(2)	124.6(2)
C(2)-P(1)-C(21)	97.43(10)	C(36)-C(31)-P(2)	117.88(17)
C(3)-P(2)-C(41)	103.59(10)	C(31)-C(32)-C(33)	120.1(3)
C(3)-P(2)-C(31)	101.00(11)	C(34)-C(33)-C(32)	121.4(3)
C(41)-P(2)-C(31)	93.76(10)	C(33)-C(34)-C(35)	119.4(3)
C(4)-P(3)-C(51)	98.79(10)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9(3)
C(4)-P(3)-C(61)	100.56(13)	C(35)-C(36)-C(31)	121.7(2)
C(51)-P(3)-C(61)	109.48(14)	C(42)-C(41)-C(46)	117.5(2)
C(4)-P(3)-C(61')	112.2(4)	C(42)-C(41)-P(2)	116.42(16)
C(51)-P(3)-C(61')	92.5(4)	C(46)-C(41)-P(2)	126.04(18)
C(61)-P(3)-C(61')	18.9(3)	C(43)-C(42)-C(41)	121.2(2)
C(5)-C(1)-C(4)	106.98(18)	C(44)-C(43)-C(42)	120.6(3)
C(5)-C(1)-C(3)	107.1(2)	C(43)-C(44)-C(45)	119.1(2)
C(4)-C(1)-C(3)	112.27(19)	C(44)-C(45)-C(46)	120.4(2)
C(5)-C(1)-C(2)	106.35(18)	C(45)-C(46)-C(41)	121.2(3)
C(4)-C(1)-C(2)	110.6(2)	C(52)-C(51)-C(53)	109.3(2)
C(3)-C(1)-C(2)	113.10(17)	C(52)-C(51)-P(3)	117.35(18)
C(1)-C(2)-P(1)	115.05(15)	C(53)-C(51)-P(3)	113.27(15)
C(1)-C(3)-P(2)	117.22(16)	C(63)-C(61)-C(62)	109.2(3)
C(1)-C(4)-P(3)	117.63(14)	C(63)-C(61)-P(3)	119.1(2)
C(12)-C(11)-C(16)	118.3(2)	C(62)-C(61)-P(3)	112.4(2)
C(12)-C(11)-P(1)	125.40(16)	C(62')-C(61')-C(63')	108.2(10)
C(16)-C(11)-P(1)	116.21(15)	C(62')-C(61')-P(3)	108.9(9)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(2)	C(63')-C(61')-P(3)	119.2(9)
C(14)-C(13)-C(12)	121.0(2)	C(73)-P(4)-C(72)	97.82(11)
C(15)-C(14)-C(13)	119.6(2)	C(73)-P(4)-C(71)	101.52(11)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(2)	C(72)-P(4)-C(71)	103.13(10)
C(15)-C(16)-C(11)	121.2(2)	C(74)-P(5)-C(75)	98.99(12)

Tab. B.6.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(26)-C(21)-C(22)	118.4(2)	C(74)-P(5)-C(71)	102.64(11)
C(26)-C(21)-P(1)	120.69(16)	C(75)-P(5)-C(71)	103.54(10)
C(22)-C(21)-P(1)	120.80(17)	P(5)-C(71)-P(4)	95.42(9)
C(23)-C(22)-C(21)	120.9(2)		
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(2)		
C(25)-C(24)-C(23)	120.1(2)		

Tab. B.7.: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å² × 10³). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1) ; 22(1)	21(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)	
P(1)	29(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)
P(2)	25(1)	31(1)	19(1)	1(1)	1(1)	-4(1)
P(3)	34(1)	24(1)	18(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
N(1)	27(1)	42(1)	20(1)	-4(1)	5(1)	2(1)
N(2)	50(1)	38(1)	41(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
C(1)	48(1)	37(1)	22(1)	-5(1)	7(1)	-16(1)
C(2)	46(1)	29(1)	26(1)	-5(1)	13(1)	-10(1)
C(3)	38(1)	39(1)	23(1)	2(1)	0(1)	-11(1)
C(4)	54(2)	41(1)	21(1)	-6(1)	11(1)	-14(1)
C(5)	69(2)	48(1)	29(1)	-11(1)	6(1)	-26(1)
C(11)	29(1)	26(1)	28(1)	2(1)	12(1)	-1(1)
C(12)	36(1)	29(1)	45(1)	-4(1)	13(1)	-1(1)
C(13)	37(1)	30(1)	73(2)	4(1)	13(1)	7(1)
C(14)	40(1)	43(1)	62(2)	24(1)	6(1)	8(1)
C(15)	44(1)	53(2)	34(1)	16(1)	9(1)	3(1)
C(16)	36(1)	35(1)	30(1)	5(1)	13(1)	6(1)
C(21)	29(1)	34(1)	20(1)	1(1)	5(1)	-4(1)
C(22)	37(1)	37(1)	35(1)	0(1)	13(1)	-7(1)
C(23)	40(1)	56(2)	41(1)	-1(1)	13(1)	-20(1)
C(24)	30(1)	73(2)	40(1)	2(1)	14(1)	-6(1)
C(25)	38(1)	59(2)	35(1)	3(1)	12(1)	10(1)
C(26)	34(1)	38(1)	24(1)	3(1)	8(1)	2(1)
C(31)	27(1)	42(1)	30(1)	10(1)	4(1)	2(1)
C(32)	30(1)	70(2)	62(2)	-5(2)	2(1)	-2(1)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.7.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(33)	24(1)	94(3)	106(3)	1(2)	14(2)	4(2)
C(34)	51(2)	69(2)	85(2)	13(2)	34(2)	21(2)
C(35)	55(2)	58(2)	52(2)	2(1)	19(1)	18(1)
C(36)	36(1)	46(1)	37(1)	2(1)	6(1)	9(1)
C(41)	26(1)	39(1)	26(1)	6(1)	3(1)	2(1)
C(42)	32(1)	38(1)	38(1)	6(1)	6(1)	4(1)
C(43)	39(1)	42(1)	61(2)	18(1)	14(1)	7(1)
C(44)	43(1)	67(2)	48(2)	34(1)	11(1)	10(1)
C(45)	56(2)	78(2)	28(1)	17(1)	5(1)	4(2)
C(46)	44(1)	52(1)	26(1)	6(1)	1(1)	-3(1)
C(51)	37(1)	38(1)	25(1)	6(1)	12(1)	0(1)
C(52)	88(2)	92(2)	27(1)	-5(1)	28(1)	-33(2)
C(53)	38(1)	43(1)	41(1)	7(1)	16(1)	-3(1)
C(61)	43(2)	31(2)	27(1)	2(1)	11(1)	7(1)
C(62)	42(2)	49(2)	48(2)	2(1)	9(2)	12(1)
C(63)	69(2)	40(2)	48(2)	-10(1)	15(2)	16(2)
P(4)	27(1)	27(1)	19(1)	-4(1)	5(1)	1(1)
P(5)	24(1)	30(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
C(71)	33(1)	38(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(72)	39(1)	45(1)	23(1)	-5(1)	12(1)	3(1)
C(73)	45(1)	29(1)	39(1)	-8(1)	6(1)	-3(1)
C(74)	31(1)	49(1)	37(1)	-1(1)	4(1)	-8(1)
C(75)	33(1)	42(1)	36(1)	-1(1)	4(1)	10(1)

Tab. B.8.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5380	6585	2572	40
H(2B)	4147	6498	2673	40
H(3A)	6618	5049	3622	42
H(3B)	6585	5356	2902	42
H(4A)	4097	5938	3776	46
H(4B)	4712	5177	3934	46

Tab. B.8.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	6705	6469	3632	75
H(5B)	6311	6087	4220	75
H(5C)	5600	6747	3819	75
H(12)	3043	7054	1826	44
H(13)	1905	7751	964	56
H(14)	1687	7451	-149	60
H(15)	2656	6464	-412	53
H(16)	3803	5765	438	39
H(22)	5783	6873	1620	43
H(23)	7532	6985	1402	54
H(24)	8494	5957	1211	56
H(25)	7699	4823	1231	52
H(26)	5956	4711	1467	38
H(32)	7966	4380	3177	68
H(33)	9354	3782	2807	91
H(34)	8877	2915	1985	78
H(35)	6982	2647	1495	65
H(36)	5582	3251	1835	49
H(42)	5001	2844	2913	44
H(43)	5086	2007	3756	57
H(44)	5680	2352	4875	63
H(45)	6213	3546	5145	66
H(46)	6148	4385	4305	51
H(51)	3327	4036	3661	39
H(52A)	2304	5096	4292	100
H(52B)	3628	4918	4500	100
H(52C)	2745	4322	4594	100
H(53A)	1585	3624	3571	60
H(53B)	1478	3970	2852	60
H(53C)	1011	4398	3388	60
H(61)	2211	6090	2417	40
H(62A)	381	5974	2361	70
H(62B)	626	5447	2994	70
H(62C)	806	5168	2304	70

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.8.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(63A)	2960	6647	3435	79
H(63B)	2086	6232	3747	79
H(63C)	1635	6810	3163	79
H(61')	1089	5321	2637	38
H(62D)	1000	6517	2319	57
H(62E)	1940	6131	2040	57
H(62F)	2313	6634	2689	57
H(63D)	1992	6233	3768	69
H(63E)	1362	5485	3802	69
H(63F)	679	6146	3385	69
H(71A)	2307	4784	177	37
H(71B)	1684	4012	174	37
H(72A)	5167	3785	566	53
H(72B)	4646	4566	341	53
H(72C)	4072	3864	-58	53
H(73A)	2656	2872	1036	58
H(73B)	3937	2728	1035	58
H(73C)	2998	2896	349	58
H(74A)	231	4138	1532	61
H(74B)	920	3520	1279	61
H(74C)	38	4009	748	61
H(75A)	1322	5835	768	57
H(75B)	540	5636	1242	57
H(75C)	239	5330	495	57

B.3. [Mo(trpd-1)(dppm)]

Interne Bezeichnung: felix98

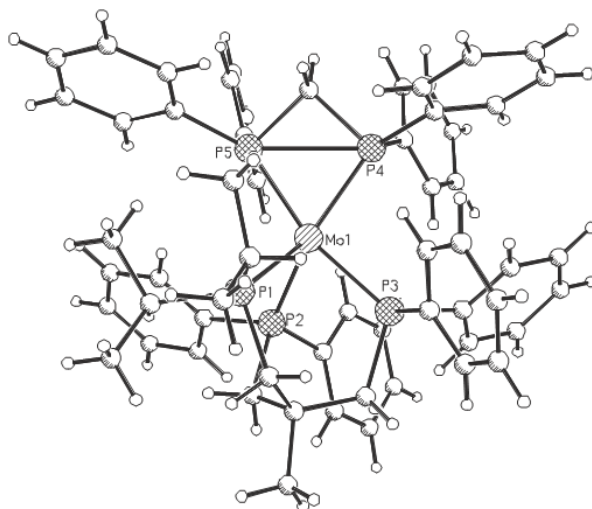


Abb. B.3.: Molekülstruktur von [Mo(trpd-1)(dppm)] (Ortep[®]plot, 50 % Ellipsoide).

Tab. B.9.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2435(1)	5699(1)	2593(1)	19(1)
P(1)	2175(1)	5689(1)	3945(1)	26(1)
P(2)	4209(1)	5314(1)	2998(1)	24(1)
P(3)	3301(1)	6533(1)	2855(1)	24(1)
C(1)	4390(5)	6081(2)	4173(3)	30(1)
C(2)	3239(5)	6097(3)	4452(3)	32(1)
C(3)	4698(5)	5518(2)	3944(3)	28(1)
C(4)	4485(5)	6500(2)	3560(3)	31(1)
C(5)	5205(6)	6236(3)	4821(3)	39(2)
C(6)	950(7)	6058(3)	4206(4)	48(2)
C(7)	885(8)	6207(4)	4986(5)	69(3)
C(8)	-137(6)	5858(3)	3843(4)	47(2)
C(9)	2261(6)	5052(2)	4480(3)	31(1)
C(10)	2512(7)	5072(3)	5309(3)	47(2)
C(11)	1247(6)	4712(3)	4295(4)	46(2)
C(21)	4461(5)	4590(2)	3083(3)	28(1)
C(22)	3589(6)	4258(2)	3177(3)	34(1)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.9.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(23)	3735(7)	3713(3)	3226(4)	44(2)
C(24)	4755(7)	3491(3)	3172(4)	54(2)
C(25)	5622(7)	3815(3)	3082(5)	57(2)
C(26)	5481(6)	4365(3)	3037(4)	44(2)
C(31)	5379(5)	5494(2)	2487(3)	28(1)
C(32)	5294(5)	5429(2)	1719(3)	29(1)
C(33)	6135(6)	5539(3)	1306(4)	38(2)
C(34)	7133(6)	5723(3)	1637(4)	41(2)
C(35)	7258(6)	5775(3)	2395(4)	41(2)
C(36)	6407(5)	5658(3)	2800(3)	36(2)
C(41)	3900(6)	6878(2)	2089(3)	30(1)
C(42)	4946(6)	6785(2)	1891(3)	35(1)
C(43)	5298(7)	6984(3)	1244(4)	42(2)
C(44)	4598(8)	7289(3)	783(4)	51(2)
C(45)	3564(7)	7400(3)	982(4)	44(2)
C(46)	3227(6)	7198(2)	1627(3)	35(2)
C(51)	2538(6)	7109(2)	3183(3)	33(1)
C(52)	3018(8)	7542(3)	3550(5)	64(3)
C(53)	2402(10)	7961(4)	3767(6)	88(4)
C(54)	1299(9)	7962(3)	3620(4)	64(3)
C(55)	801(8)	7545(3)	3248(4)	52(2)
C(56)	1417(6)	7118(3)	3042(3)	35(2)
P(4)	1476(1)	5899(1)	1431(1)	21(1)
P(5)	1362(1)	4944(1)	2056(1)	22(1)
C(60)	472(5)	5361(2)	1418(3)	25(1)
C(61)	618(5)	6486(2)	1192(3)	29(1)
C(62)	-261(6)	6599(3)	1577(3)	37(2)
C(63)	-926(7)	7038(3)	1421(4)	48(2)
C(64)	-678(7)	7375(3)	871(4)	51(2)
C(65)	199(7)	7277(3)	479(4)	50(2)
C(66)	842(6)	6834(2)	635(3)	36(2)
C(71)	2128(5)	5809(2)	575(3)	25(1)
C(72)	3168(5)	5993(2)	539(3)	30(1)
C(73)	3679(6)	5948(3)	-99(3)	37(2)

Tab. B.9.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(74)	3174(7)	5702(3)	-710(3)	46(2)
C(75)	2127(7)	5522(3)	-680(4)	50(2)
C(76)	1610(6)	5572(3)	-50(3)	39(2)
C(81)	1912(5)	4495(2)	1383(3)	24(1)
C(82)	3022(6)	4474(3)	1324(3)	34(1)
C(83)	3444(7)	4166(3)	795(4)	49(2)
C(84)	2745(7)	3874(3)	308(4)	47(2)
C(85)	1648(6)	3890(3)	358(3)	40(2)
C(86)	1214(6)	4190(2)	896(3)	34(1)
C(91)	404(5)	4475(2)	2428(3)	24(1)
C(92)	742(6)	3955(2)	2592(3)	36(2)
C(93)	52(7)	3610(3)	2926(4)	47(2)
C(94)	-962(8)	3774(4)	3085(4)	57(2)
C(95)	-1304(7)	4285(4)	2927(4)	50(2)
C(96)	-618(6)	4635(3)	2608(3)	34(1)

Tab. B.10.: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

Mo(1)-P(3)	2.3979(15)	Mo(1)-P(5)	2.4782(14)
Mo(1)-P(4)	2.3986(13)	Mo(1)-P(1)	2.5304(14)
Mo(1)-P(2)	2.4511(16)	P(2)-Mo(1)-P(5)	104.24(5)
P(3)-Mo(1)-P(4)	99.68(5)	P(3)-Mo(1)-P(1)	84.51(5)
P(3)-Mo(1)-P(2)	85.32(5)	P(4)-Mo(1)-P(1)	141.08(6)
P(4)-Mo(1)-P(2)	135.27(5)	P(2)-Mo(1)-P(1)	83.50(5)
P(3)-Mo(1)-P(5)	166.48(5)	P(5)-Mo(1)-P(1)	105.81(5)
P(4)-Mo(1)-P(5)	66.80(5)	C(31)-P(2)-Mo(1)	117.77(18)
C(2)-P(1)-Mo(1)	109.9(2)	C(60)-P(4)-Mo(1)	97.65(17)
C(6)-P(1)-Mo(1)	114.9(2)	C(71)-P(4)-Mo(1)	120.91(19)
C(9)-P(1)-Mo(1)	120.75(19)	C(61)-P(4)-Mo(1)	127.25(17)
C(3)-P(2)-Mo(1)	112.4(2)	C(91)-P(5)-Mo(1)	133.27(17)
C(21)-P(2)-Mo(1)	123.7(2)	C(81)-P(5)-Mo(1)	121.6(2)
C(41)-P(3)-Mo(1)	117.48(17)	C(60)-P(5)-Mo(1)	94.41(18)
C(51)-P(3)-Mo(1)	121.7(2)	C(51)-C(52)	1.389(9)
C(4)-P(3)-Mo(1)	114.1(2)	C(52)-C(53)	1.384(12)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.10.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

P(1)-C(2)	1.856(6)	C(53)-C(54)	1.364(14)
P(1)-C(6)	1.876(8)	C(54)-C(55)	1.373(12)
P(1)-C(9)	1.888(6)	C(55)-C(56)	1.393(10)
P(2)-C(31)	1.848(6)	P(4)-C(60)	1.840(6)
P(2)-C(3)	1.860(5)	P(4)-C(71)	1.841(6)
P(2)-C(21)	1.863(6)	P(4)-C(61)	1.857(6)
P(3)-C(41)	1.864(7)	P(4)-P(5)	2.6853(19)
P(3)-C(51)	1.865(6)	P(5)-C(91)	1.849(6)
P(3)-C(4)	1.866(6)	P(5)-C(81)	1.851(6)
C(1)-C(5)	1.540(7)	P(5)-C(60)	1.861(5)
C(1)-C(3)	1.543(8)	C(61)-C(62)	1.377(10)
C(1)-C(2)	1.553(9)	C(61)-C(66)	1.394(9)
C(1)-C(4)	1.559(8)	C(62)-C(63)	1.397(9)
C(6)-C(7)	1.489(10)	C(63)-C(64)	1.376(11)
C(6)-C(8)	1.530(10)	C(64)-C(65)	1.375(12)
C(9)-C(10)	1.527(8)	C(65)-C(66)	1.390(9)
C(9)-C(11)	1.531(9)	C(71)-C(72)	1.373(9)
C(21)-C(22)	1.389(9)	C(71)-C(76)	1.399(8)
C(21)-C(26)	1.392(9)	C(72)-C(73)	1.383(8)
C(22)-C(23)	1.394(9)	C(73)-C(74)	1.383(9)
C(23)-C(24)	1.391(12)	C(74)-C(75)	1.377(11)
C(24)-C(25)	1.370(12)	C(75)-C(76)	1.374(10)
C(25)-C(26)	1.406(10)	C(81)-C(82)	1.386(9)
C(31)-C(36)	1.410(8)	C(81)-C(86)	1.414(8)
C(31)-C(32)	1.412(8)	C(82)-C(83)	1.383(9)
C(32)-C(33)	1.368(9)	C(83)-C(84)	1.397(10)
C(33)-C(34)	1.403(10)	C(84)-C(85)	1.366(11)
C(34)-C(35)	1.392(10)	C(85)-C(86)	1.391(9)
C(35)-C(36)	1.372(10)	C(91)-C(96)	1.392(9)
C(41)-C(42)	1.392(10)	C(91)-C(92)	1.406(8)
C(41)-C(46)	1.394(9)	C(92)-C(93)	1.399(10)
C(42)-C(43)	1.394(9)	C(93)-C(94)	1.375(12)
C(43)-C(44)	1.389(11)	C(94)-C(95)	1.385(12)
C(44)-C(45)	1.387(12)	C(95)-C(96)	1.390(10)
C(45)-C(46)	1.387(9)		
C(51)-C(56)	1.386(10)		

Tab. B.10.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(2)-P(1)-C(6)	98.4(3)	C(54)-C(53)-C(52)	120.7(8)
C(2)-P(1)-C(9)	102.2(3)	C(53)-C(54)-C(55)	119.4(8)
C(6)-P(1)-C(9)	107.7(4)	C(54)-C(55)-C(56)	120.1(8)
C(31)-P(2)-C(3)	101.6(3)	C(51)-C(56)-C(55)	121.5(7)
C(31)-P(2)-C(21)	98.8(3)	C(60)-P(4)-C(71)	104.1(3)
C(3)-P(2)-C(21)	99.1(3)	C(60)-P(4)-C(61)	102.7(3)
C(41)-P(3)-C(51)	97.0(3)	C(71)-P(4)-C(61)	100.4(3)
C(41)-P(3)-C(4)	101.8(3)	C(60)-P(4)-P(5)	43.80(17)
C(51)-P(3)-C(4)	101.4(3)	C(71)-P(4)-P(5)	107.28(18)
C(5)-C(1)-C(3)	106.5(5)	C(61)-P(4)-P(5)	140.5(2)
C(5)-C(1)-C(2)	107.0(5)	Mo(1)-P(4)-P(5)	58.02(4)
C(3)-C(1)-C(2)	111.7(5)	C(91)-P(5)-C(81)	97.8(3)
C(5)-C(1)-C(4)	107.4(5)	C(91)-P(5)-C(60)	103.6(3)
C(3)-C(1)-C(4)	113.3(5)	C(81)-P(5)-C(60)	99.2(2)
C(2)-C(1)-C(4)	110.5(5)	C(91)-P(5)-P(4)	142.7(2)
C(1)-C(2)-P(1)	116.6(4)	C(81)-P(5)-P(4)	103.39(18)
C(1)-C(3)-P(2)	116.3(4)	C(60)-P(5)-P(4)	43.18(18)
C(1)-C(4)-P(3)	115.2(4)	Mo(1)-P(5)-P(4)	55.18(4)
C(7)-C(6)-C(8)	112.5(7)	P(4)-C(60)-P(5)	93.0(3)
C(7)-C(6)-P(1)	119.0(6)	C(62)-C(61)-C(66)	117.6(6)
C(8)-C(6)-P(1)	114.8(5)	C(62)-C(61)-P(4)	120.3(5)
C(10)-C(9)-C(11)	109.2(5)	C(66)-C(61)-P(4)	122.2(5)
C(10)-C(9)-P(1)	119.1(5)	C(61)-C(62)-C(63)	122.4(7)
C(11)-C(9)-P(1)	110.9(4)	C(64)-C(63)-C(62)	118.6(8)
C(22)-C(21)-C(26)	118.4(6)	C(65)-C(64)-C(63)	120.5(7)
C(22)-C(21)-P(2)	118.7(5)	C(64)-C(65)-C(66)	120.1(7)
C(26)-C(21)-P(2)	122.9(5)	C(65)-C(66)-C(61)	120.8(7)
C(21)-C(22)-C(23)	120.7(7)	C(72)-C(71)-C(76)	117.9(6)
C(24)-C(23)-C(22)	120.5(7)	C(72)-C(71)-P(4)	118.7(4)
C(25)-C(24)-C(23)	119.3(7)	C(76)-C(71)-P(4)	123.4(5)
C(24)-C(25)-C(26)	120.4(7)	C(71)-C(72)-C(73)	120.8(6)
C(21)-C(26)-C(25)	120.7(7)	C(74)-C(73)-C(72)	121.1(7)
C(36)-C(31)-C(32)	115.1(6)	C(75)-C(74)-C(73)	118.2(6)
C(36)-C(31)-P(2)	125.6(5)	C(76)-C(75)-C(74)	120.8(6)
C(32)-C(31)-P(2)	119.1(4)	C(75)-C(76)-C(71)	121.0(7)
C(33)-C(32)-C(31)	122.5(6)	C(82)-C(81)-C(86)	118.7(6)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.10.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(32)-C(33)-C(34)	120.5(6)	C(82)-C(81)-P(5)	120.0(4)
C(35)-C(34)-C(33)	118.6(6)	C(86)-C(81)-P(5)	121.2(5)
C(36)-C(35)-C(34)	119.9(6)	C(83)-C(82)-C(81)	120.9(6)
C(35)-C(36)-C(31)	123.3(6)	C(82)-C(83)-C(84)	119.8(8)
C(42)-C(41)-C(46)	117.2(6)	C(85)-C(84)-C(83)	120.1(6)
C(42)-C(41)-P(3)	123.8(5)	C(84)-C(85)-C(86)	120.7(6)
C(46)-C(41)-P(3)	118.4(5)	C(85)-C(86)-C(81)	119.7(7)
C(41)-C(42)-C(43)	121.8(7)	C(96)-C(91)-C(92)	118.6(6)
C(44)-C(43)-C(42)	119.7(7)	C(96)-C(91)-P(5)	121.6(5)
C(45)-C(44)-C(43)	119.3(7)	C(92)-C(91)-P(5)	119.6(5)
C(46)-C(45)-C(44)	120.2(7)	C(93)-C(92)-C(91)	119.9(7)
C(45)-C(46)-C(41)	121.7(7)	C(94)-C(93)-C(92)	120.4(7)
C(56)-C(51)-C(52)	116.9(7)	C(93)-C(94)-C(95)	120.2(7)
C(56)-C(51)-P(3)	118.5(5)	C(94)-C(95)-C(96)	119.9(8)
C(52)-C(51)-P(3)	124.6(6)	C(95)-C(96)-C(91)	120.9(7)
C(53)-C(52)-C(51)	121.4(9)		

Tab. B.11.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mo(1)	27(1)	18(1)	12(1)	-1(1)	-5(1)	-1(1)
P(1)	35(1)	29(1)	14(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
P(2)	28(1)	24(1)	17(1)	0(1)	-7(1)	0(1)
P(3)	30(1)	20(1)	19(1)	-4(1)	-5(1)	-3(1)
C(1)	36(4)	31(3)	22(3)	-5(2)	-12(2)	-4(3)
C(2)	43(4)	36(3)	14(2)	-6(2)	-6(2)	1(3)
C(3)	31(3)	32(3)	19(3)	2(2)	-8(2)	-5(2)
C(4)	39(4)	29(3)	24(3)	-5(2)	-11(2)	-4(3)
C(5)	43(4)	45(4)	27(3)	-5(3)	-15(3)	-6(3)
C(6)	51(5)	58(5)	34(4)	-15(3)	-4(3)	13(4)
C(7)	61(6)	92(7)	52(5)	-34(5)	2(4)	-3(5)
C(8)	44(5)	65(5)	33(3)	-3(3)	3(3)	6(4)
C(9)	42(4)	32(3)	17(2)	2(2)	-4(2)	-1(3)
C(10)	68(5)	49(4)	23(3)	7(3)	-8(3)	-2(4)
C(11)	57(5)	50(4)	28(3)	11(3)	-6(3)	-19(4)

Tab. B.11.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(21)	34(4)	23(3)	24(3)	0(2)	-9(2)	5(2)
C(22)	41(4)	29(3)	29(3)	1(2)	-7(3)	-3(3)
C(23)	58(5)	27(3)	44(4)	11(3)	-14(3)	-7(3)
C(24)	69(6)	27(3)	61(5)	7(3)	-26(4)	6(4)
C(25)	40(5)	37(4)	93(7)	9(4)	-5(4)	14(3)
C(26)	33(4)	31(3)	67(5)	8(3)	-3(3)	2(3)
C(31)	29(3)	29(3)	24(3)	8(2)	-8(2)	-7(2)
C(32)	28(3)	27(3)	30(3)	-6(2)	-3(2)	-2(2)
C(33)	45(4)	37(4)	32(3)	-1(3)	0(3)	4(3)
C(34)	35(4)	41(4)	49(4)	6(3)	9(3)	2(3)
C(35)	30(4)	39(4)	52(4)	0(3)	-8(3)	-6(3)
C(36)	36(4)	39(4)	32(3)	3(3)	-11(3)	-1(3)
C(41)	46(4)	18(3)	25(3)	-6(2)	-8(3)	-5(2)
C(42)	47(4)	26(3)	32(3)	-2(2)	2(3)	-4(3)
C(43)	51(5)	34(4)	42(4)	-1(3)	12(3)	-9(3)
C(44)	91(7)	30(4)	31(3)	6(3)	4(4)	-21(4)
C(45)	61(5)	35(4)	33(3)	9(3)	-10(3)	-9(3)
C(46)	42(4)	31(3)	30(3)	5(2)	-6(3)	-11(3)
C(51)	47(4)	24(3)	26(3)	-4(2)	-5(3)	0(3)
C(52)	60(6)	44(4)	83(6)	-34(4)	-26(5)	8(4)
C(53)	104(9)	50(5)	102(8)	-51(5)	-38(7)	20(5)
C(54)	93(7)	46(5)	50(5)	-19(4)	-7(5)	33(5)
C(55)	66(6)	45(4)	43(4)	3(3)	-3(4)	20(4)
C(56)	48(4)	28(3)	29(3)	0(2)	-1(3)	9(3)
P(4)	29(1)	20(1)	13(1)	-1(1)	-6(1)	0(1)
P(5)	29(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	-5(1)	-2(1)
C(60)	27(3)	24(3)	21(3)	1(2)	-7(2)	1(2)
C(61)	44(4)	19(3)	21(3)	-2(2)	-14(2)	2(2)
C(62)	44(4)	39(4)	26(3)	-7(3)	-8(3)	9(3)
C(63)	53(5)	47(4)	40(4)	-12(3)	-9(3)	18(4)
C(64)	69(6)	31(4)	50(4)	-7(3)	-16(4)	22(4)
C(65)	71(6)	27(3)	48(4)	9(3)	-17(4)	6(3)
C(66)	49(4)	23(3)	36(3)	3(2)	-7(3)	1(3)
C(71)	36(3)	21(3)	17(2)	0(2)	-5(2)	5(2)

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.11.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(72)	41(4)	34(3)	15(2)	-2(2)	4(2)	0(3)
C(73)	38(4)	41(4)	33(3)	1(3)	5(3)	4(3)
C(74)	72(5)	45(4)	21(3)	-1(3)	12(3)	10(4)
C(75)	67(6)	62(5)	21(3)	-14(3)	0(3)	-6(4)
C(76)	47(4)	43(4)	25(3)	-4(3)	-6(3)	-8(3)
C(81)	35(3)	21(3)	16(2)	-2(2)	-4(2)	-3(2)
C(82)	41(4)	35(3)	27(3)	-6(2)	2(3)	-7(3)
C(83)	54(5)	49(4)	46(4)	-18(3)	15(3)	-3(4)
C(84)	67(6)	47(4)	29(3)	-15(3)	16(3)	-5(4)
C(85)	57(5)	36(4)	27(3)	-16(3)	1(3)	-4(3)
C(86)	41(4)	28(3)	29(3)	-7(2)	-10(3)	1(3)
C(91)	34(3)	24(3)	14(2)	-3(2)	-2(2)	-6(2)
C(92)	49(4)	28(3)	30(3)	0(2)	-8(3)	-6(3)
C(93)	72(6)	33(4)	36(4)	9(3)	-1(4)	-14(4)
C(94)	76(6)	63(5)	32(4)	4(3)	8(4)	-34(5)
C(95)	44(4)	72(5)	33(3)	-1(4)	4(3)	-17(4)
C(96)	39(4)	39(4)	25(3)	-1(2)	-1(3)	-3(3)

Tab. B.12.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2989	6469	4440	38
H(2B)	3304	5983	4970	38
H(3A)	4410	5265	4290	33
H(3B)	5501	5488	3999	33
H(4A)	5146	6423	3311	38
H(4B)	4585	6852	3791	38
H(5A)	5033	6590	4992	59
H(5B)	5944	6233	4665	59
H(5C)	5159	5982	5221	59
H(6)	1028	6409	3964	58
H(7A)	1594	6338	5192	103
H(7B)	681	5897	5262	103

Tab. B.12.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(7C)	337	6484	5017	103
H(8A)	-63	5781	3326	71
H(8B)	-696	6128	3880	71
H(8C)	-347	5535	4090	71
H(9)	2875	4850	4292	37
H(10A)	3153	5295	5430	71
H(10B)	2656	4715	5497	71
H(10C)	1888	5221	5533	71
H(11A)	1092	4692	3762	68
H(11B)	626	4872	4510	68
H(11C)	1374	4356	4494	68
H(22)	2886	4404	3209	40
H(23)	3132	3492	3296	53
H(24)	4849	3119	3198	65
H(25)	6322	3667	3050	69
H(26)	6088	4586	2975	53
H(32)	4629	5304	1481	34
H(33)	6043	5492	791	46
H(34)	7711	5810	1350	50
H(35)	7932	5890	2631	49
H(36)	6517	5690	3317	44
H(42)	5433	6580	2205	42
H(43)	6014	6911	1119	51
H(44)	4825	7421	336	61
H(45)	3086	7616	675	53
H(46)	2518	7280	1757	42
H(52)	3785	7550	3653	77
H(53)	2750	8250	4020	105
H(54)	880	8249	3774	77
H(55)	36	7548	3131	62
H(56)	1060	6827	2800	42
H(60A)	317	5200	929	30
H(60B)	-212	5467	1621	30
H(62)	-421	6370	1962	45

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.12.: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(63)	-1536	7103	1689	57
H(64)	-1117	7678	761	62
H(65)	366	7512	102	60
H(66)	1442	6766	358	44
H(72)	3540	6153	957	36
H(73)	4389	6089	-117	45
H(74)	3540	5657	-1140	55
H(75)	1758	5361	-1099	60
H(76)	889	5443	-40	47
H(82)	3500	4674	1651	41
H(83)	4207	4152	764	59
H(84)	3032	3665	-59	56
H(85)	1177	3693	23	48
H(86)	452	4191	935	40
H(92)	1438	3838	2476	43
H(93)	286	3260	3044	57
H(94)	-1430	3535	3304	68
H(95)	-2006	4396	3036	59
H(96)	-849	4988	2512	41

C. Danksagung

Diese Arbeit konnte nur durch die Hilfe und Unterstützung zahlreicher Personen entstehen, hierfür möchte ich mich herzlich bedanken.

- Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tuczek für die zahlreichen Diskussionen, Anregung und motivierenden Gespräche und das stets vorhandene Interesse für meine Forschung.
- Ich bedanke mich bei Dr. Gerhard Peters, Helga Ofterdinger und Dr. Jan Krahmer für die Aufnahme der NMR-Spektren und Hilfe bei der Auswertung.
- Prof. Dr. Christian Näther und Inke Jeß für die Lösung der Kristallstrukturen und die Hilfe bei der Anfertigung und Interpretation von DTA-TG-Messungen.
- Ursula Cornelissen und Stefanie Pehlke für die Anfertigung von Elementaranalysen, IR- und RAMAN-Spektren und die Unterstützung in analytischen Fragen.
- Meinen F-Praktikanten Björn Albeck, Anne Müller, Holger Naggert, Thomas Weyrich und Sabine Stanke für die synthetischen Arbeiten.
- Der GDCh für mehrere Reisestipendien, wodurch die Teilnahme an nationalen und internationalen Kongressen ermöglicht wurde.
- Henning Broda für die Aufnahme und Simulation der ESR-Spektren, Christian Gradert für die Korrekturen und Anregungen während des Verfassens dieser Arbeit und Mathias Wiechen für den graphischen Support.
- Meinen ehemaligen Labornachbarn Dr. Jan Krahmer und Svea Hinrichsen für die entspannte Arbeitsatmosphäre.
- Dem gesamten Arbeitskreis insbesondere der N₂-Gruppe für die gemeinsame Bewältigung synthetischer und laboralltäglicher Probleme.
- Allen Kollegen vom AK Tuczek und AK Kurz für die tolle und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und zahlreiche außeruniversitäre Aktivitäten.
- Ein besonderer Dank geht an meine Familie und Freunde. Ohne euch wäre die Promotion und das Studium nicht möglich gewesen.
- Mein größter Dank geht an meine Freundin Anja für die tollen vergangenen Jahre.

D. Publikationen

- Söncksen, L.; Gradert C.; Krahmer, J.; Näther, C. ; Tuzek, F. „Bonding and Activation of N₂ in Mo(0) Complexes Supported by Hybrid Tripod Ligands with Dialkyl/Diarylphosphine Donor Groups: Interplay of Steric and Electronic Factors“, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- Römer, R.; Söncksen, L.; Krahmer, J.; Näther, C.; Peters, G.; Tuzek, F. „Molybdenum(IV) Oxo Complexes supported by Tetrakisphosphine Ligands: Stereochemistry of Formation from Monophosphine Precursors, Spectroscopic Properties and Axial Ligand Exchange Reactions“, *Manuskript in Vorbereitung*
- Hinrichsen S.; Broda, H.; Gradert C.; Söncksen, L.; Tuzek, F. „Recent Developments in Synthetic Nitrogen Fixation“ *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2012**, 108, 17-47.
- Söncksen, L.; Römer, R.; Näther, C.; Peters, G.; Tuzek, F. „Exchange of Isonitrile Ligands in the Complex [Mo(O)Cl(CNMe)₄]⁺ by the Tetrakisphosphine Ligand prP₄: Stereochemical Influences on the Reaction Course“ *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 472-479.

E. Konferenzbeiträge

Posterpräsentationen

- 4th EuCheMS Chemistry Congress, Prag, Tschechische Republik, **2012**
- GDCh Wissenschaftsforum, Bremen, **2011**
- GDCh Wissenschaftsforum, Frankfurt, **2009**

Vortrag

- Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Oldenburg, **2009**

F. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Ludger Söncksen, gemäß der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, dass ich die vorliegende Arbeit unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. F. Tuzek selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Weiterhin habe ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die vorliegende Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Posterbeiträgen auf verschiedenen Kongressen vorgestellt.

Kiel, den 14. Mai 2013

